



# Contribution de méthodes nucléaires à la caractérisation de feuilles d'aluminium et de couches barrière d'oxydation anodique

Mireille Fallavier

## ► To cite this version:

Mireille Fallavier. Contribution de méthodes nucléaires à la caractérisation de feuilles d'aluminium et de couches barrière d'oxydation anodique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1977. Français. NNT: . tel-00752309

**HAL Id: tel-00752309**

**<https://theses.hal.science/tel-00752309>**

Submitted on 15 Nov 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

le diplôme de DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> cycle) DE PHYSIQUE

(PHYSIQUE NUCLEAIRE - OPTION CHIMIE NUCLEAIRE)

par

Mireille FALLAVIER

\* \* \* \* \*

Contribution de méthodes nucléaires  
à la caractérisation de feuilles d'aluminium  
et de couches barrière d'oxydation anodique

Soutenue le 12 Janvier 1977

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM J. Tousset Président

C.H.J. Dupuy

F. Dugain

M.A. Nicolet

J.P. Thomas

Examineurs



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

Président honoraire : M. le Professeur J. BOIDIN

Président : M. le Professeur D. GERMAIN  
1er Vice-Président : M. le Professeur E. ELBAZ  
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant  
3ème Vice-Président : M. M. BONNET, Etudiant  
Secrétaire Général : M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES d'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE

|   |   |
|---|---|
| U. E. R. de Médecine Grange-Blanche       | M. B. SALLE, Maître de Conférences Agrégé     |
| U. E. R. de Médecine Alexis Carrel        | M. le Professeur R. MORNEX                    |
| U. E. R. de Médecine Lyon-Nord            | M. J. P. NEIDHART, Maître de Conférences Ag.  |
| U. E. R. de Médecine Sud-Ouest            | M. le Professeur J. NORMAND                   |
| U. E. R. de Sciences Pharmaceutiques      | M. le Professeur C. A. BIZOLLON               |
| U. E. R. de Techniques de Réadaptation    | M. A. MORGON, Maître de Conférences Agrégé    |
| U. E. R. de Biologie Humaine              | M. J. P. REVILLARD, Maître de Conférences Ag. |
| U. E. R. d'Education Physique et Sportive | M. A. MILLON, Professeur d'E. P. S.           |
| U. E. R. de Sciences Odontologiques       | M. le Dr. R. VINCENT                          |
| U. E. R. de Mathématiques                 | M. le Professeur E. COMBET                    |
| U. E. R. de Physique                      | M. le Professeur J. DELMAU                    |
| U. E. R. de Chimie-Biochimie              | M. le Professeur J. HUET                      |
| U. E. R. de Sciences de la Nature         | M. le Professeur R. GINET                     |
| U. E. R. de Sciences Physiologiques       | Mlle le Professeur J. F. WORBE                |
| U. E. R. de Physique Nucléaire            | M. le Professeur M. GUSAKOW                   |
| Institut Universitaire de Technologie I   | M. le Professeur B. POUYET                    |
| Institut Universitaire de Technologie II  | M. J. GALLET, Directeur E. N. S. A. M.        |
| Observatoire de Lyon                      | M. G. MONNET, Astronome-Adjoint               |
| U. E. R. de Mécanique                     | Mlle le Professeur G. COMTE-BELLOT            |



Je remercie Monsieur le Professeur M. GUSAKOW, Président de l'U. E. R. de Physique Nucléaire de l'Université Lyon I, de m'avoir permis de mener à bien ce travail dans cet Institut.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. TOUSSET, qui m'a permis d'entreprendre cette étude et qui m'a toujours conseillée et encouragée dans sa réalisation.

Monsieur J. P. THOMAS, chargé de Recherche au C. N. R. S, m'a constamment guidée et aidée dans ce travail. Les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, sa grande maîtrise et sa rigueur en ont permis la réalisation. Il a dépensé son temps sans compter pour que ce travail soit mené à son terme. Je tiens à le remercier très sincèrement.

Monsieur le Professeur M. A. NICOLET, Professeur au "California Institute of Technology" (USA), me fait l'honneur de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il a consacrés à ce travail et pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés.

Je remercie Monsieur le Professeur C. H. S. DUPUY pour sa participation à ce jury et tiens à lui exprimer combien j'apprécie la fructueuse et sympathique collaboration avec son laboratoire.

Je suis très reconnaissante à Monsieur F. DUGAIN, Directeur du Service d'Etudes Analytiques au Centre de Recherche de Voreppe, d'avoir bien voulu examiner ce mémoire et de participer à ce jury.

Je remercie tous mes camarades qui m'ont aidée au cours de ce travail : Messieurs M. CHARTOIRE, J. ENGERRAN, S. MARSAUD, C. PIJOLAT et Mademoiselle M. WEHR du laboratoire de Chimie Nucléaire et Messieurs A. CACHARD, J. TARDY et J. P. DUPIN du département de Physique des Matériaux.

Ce travail s'est effectué en liaison étroite avec la Société SATMA et le Centre de Recherche de Voreppe. L'équipe de Monsieur P. SPENDER à la Société SATMA, a réalisé la préparation des échantillons et les mesures électriques. Leur concours m'a été nécessaire, je les en remercie sincèrement. Je remercie également Monsieur M. BADIA qui a assuré la liaison avec le Centre de Recherche de Voreppe.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BLANCHARD du Service de Chimie Analytique du C. E. N. de Grenoble pour les analyses en sonde ionique et à Mademoiselle Y. JUGNET pour les analyses ESCA.

Je ne saurais oublier toutes les personnes qui, à divers titres, m'ont aidée. Monsieur L. VIDAL et Madame R. PIGNARD ont assuré la préparation des cibles. J'ai apprécié au cours de ce travail le concours compétent et amical des personnels des accélérateurs. Je tiens à remercier Messieurs M. FERRARI, M. LAMBERT, A. GARDON et S. VANZETTO, ainsi que Monsieur A. PLANTIER qui a effectué les implantations de xénon dans l'aluminium.

Je remercie également les personnels des Services d'Electronique et Microélectronique, de l'Atelier Général et du Service de Documentation. Mademoiselle A. BERTINO, Mesdames R. RICARD et J. CHARNAY, Messieurs Z. HERNAUS et M. COMBE ont été très souvent sollicités pour la présentation de ce mémoire. J'ai apprécié leur grande gentillesse.

## SOMMAIRE

|                            |      |
|----------------------------|------|
| <u>INTRODUCTION.</u> ..... | p. 1 |
|----------------------------|------|

### PREMIERE PARTIE

|   |       |
|---|-------|
| <u>CHAPITRE I - Rétrodiffusion de particules chargées. Influence des paramètres expérimentaux sur les performances analytiques.</u> ..... | p. 7  |
| I. <u>Cinématique de la réaction et sélectivité.</u> .....  | p. 7  |
| II. <u>Section efficace de diffusion élastique et sensibilité.</u> .....  | p. 9  |
| II.1 Section efficace coulombienne. ....  | p. 10 |
| II.2 Section efficace nucléaire. ....   | p. 11 |
| II.3 Sensibilité. ....  | p. 11 |
| III. <u>Interprétation des spectres de rétrodiffusion élastique.</u><br><u>Relations élémentaires.</u> .....                              | p. 13 |
| IV. <u>Pouvoir d'arrêt des particules chargées et analyse en profondeur.</u> .....  | p. 20 |
| IV.1 <u>Rappels théoriques et données actuelles.</u> .....  |       |
| a) Rappels théoriques. ....   | p. 20 |
| b) Données actuelles sur les pouvoirs d'arrêt. ....   | p. 23 |
| IV.2 <u>Détermination expérimentale des pouvoirs d'arrêt.</u> .....   |       |
| a) Techniques expérimentales. ....  | p. 24 |
| b) Résultats expérimentaux et comparaison. ....   | p. 27 |
| IV.3 <u>Profondeurs analysables.</u> .....  | p. 30 |
| V. <u>Résolution et straggling.</u> .....   | p. 32 |
| V.1 <u>Résolution énergétique d'un détecteur à barrière de surface.</u> .....   | p. 32 |
| V.2 <u>Résolution en profondeur.</u> .....  | p. 33 |
| V.3 <u>Dispersion énergétique due aux pertes d'énergie ou straggling.</u> .....   |       |
| a) Rappels théoriques. ....   | p. 35 |
| b) Données récentes et résultats expérimentaux. ....  | p. 36 |

|   |       |
|---|-------|
| <u>CHAPITRE II - Excitation atomique par particules chargées.</u> .....                       | p. 39 |
| I. <u>Caractéristiques de l'analyse par émission X induite par particules chargées.</u> ..... |       |
| I.1 <u>Sections efficaces.</u> .....  |       |



|   |       |
|---|-------|
| a) Particules légères .....   | p. 39 |
| b) Ions lourds.....   | p. 40 |
| I. 2 Bruit de fond.....   | p. 41 |
| I. 3 Sensibilité.....   | p. 41 |
| II. <u>Résultats expérimentaux de l'analyse par émission X induite</u><br><u>par protons.....</u> | p. 42 |
| II. 1 Problèmes liés à la détection.....  | p. 43 |
| II. 2 Analyse des cibles épaisses.....  |       |
| a) Bruit de fond.....   | p. 44 |
| b) Epaisseurs analysées.....  | p. 44 |
| c) Analyse quantitative et sensibilité.....   | p. 48 |
| <u>CHAPITRE III - Analyse par réactions nucléaires .....</u>                                      | p. 53 |
| I. <u>Réaction <math>^{31}\text{P}(p,\alpha)^{28}\text{Si}</math>.....</u>                        | p. 53 |
| II. <u>Réaction <math>^{27}\text{Al}(p,\gamma)</math>.....</u>                                    | p. 54 |
| <u>CHAPITRE IV - Dispositifs expérimentaux .....</u>  | p. 57 |
| I. <u>Chambre de réaction et système d'acquisition.....</u>                                       | p. 57 |
| II. <u>Détection des particules chargées.....</u>   | p. 59 |
| III. <u>Détection du rayonnement X.....</u>   | p. 61 |

## DEUXIEME PARTIE

|   |       |
|---|-------|
| <u>CHAPITRE I - Evolution des impuretés de l'aluminium au cours des différents</u><br><u>traitements conduisant à l'élaboration des couches barrière.....</u> | p. 65 |
| I. <u>Etude systématique des différentes impuretés dans l'aluminium .....</u>   | p. 65 |
| I. 1 Evolution des impuretés au cours des traitements du métal  |       |
| a) Métal lisse.....   | p. 65 |
| b) Métal etché.....   | p. 68 |
| I. 2 Evolution des impuretés au cours de la formation anodique  |       |
| a) Métal lisse.....   | p. 69 |
| b) Métal etché.....   | p. 71 |
| II. <u>Informations complémentaires et discussion.....</u>  | p. 73 |
| <u>CHAPITRE II - Etude de l'incorporation du phosphore dans les couches basse tension.....</u>  | p. 77 |
| I. <u>Position du problème - Motivations.....</u>   | p. 77 |

|   |       |
|---|-------|
| II. <u>Qualité électrique des couches</u> .....                     | p. 78 |
| III. <u>Cycles de formation</u> .....                               | p. 78 |
| IV. <u>Principaux résultats</u> .....                               | p. 79 |
| IV. 1 Comparaison adipique-borique sur métal lisse.....             | p. 79 |
| IV. 2 Comparaison lisse-etché.....                                  | p. 84 |
| V. <u>Interprétations possibles des mécanismes mis en jeu</u> ..... | p. 85 |
| <u>CONCLUSION</u> .....   | p. 91 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....  | p. 93 |



## I N T R O D U C T I O N

---

L'analyse de surface par bombardement ionique s'est révélée au cours des dix dernières années comme une technique particulièrement riche en informations. L'inconvénient de n'être sensible qu'aux noyaux ou aux atomes mais pas ou peu aux liaisons chimiques des éléments présents se révèle un avantage vis-à-vis de l'analyse quantitative et de la diversité des systèmes étudiés. Comme dans bien des cas, les performances potentielles sont cependant à confronter au matériau particulier à analyser pour non seulement définir les meilleures conditions opératoires, mais aussi établir les performances réelles et fixer les limites pratiques de la technique ou de la méthode. Compte tenu de la similitude des problèmes expérimentaux rencontrés, il est aussi parfaitement logique de voir une utilisation accrue de techniques aussi complémentaires que la rétrodiffusion élastique, les réactions nucléaires et l'excitation atomique. Nous avons au cours de ce travail utilisé et développé ces outils d'analyse en vue d'établir les moyens d'une caractérisation en surface aussi large que possible d'un matériau particulier, l'aluminium, et de ses phases oxydées par anodisation.

Compte tenu du nombre élevé de paramètres intervenant dans l'élaboration de couches barrière formées par des procédés industriels, et afin d'aborder l'étude des phénomènes complexes conduisant à des couches de qualités électriques spécifiques, notre préoccupation majeure en développant l'outil analytique a porté sur deux niveaux :

- accéder aux constituants majeurs , l'oxygène et l'aluminium, en vue de déterminer l'épaisseur, la stoechiométrie globale ou locale des couches,

- déterminer le plus grand nombre d'impuretés jouant éventuellement un rôle dans les performances électriques spécifiques.

En ce qui concerne ce dernier point et compte tenu du nombre élevé de paramètres, il nous a semblé important d'insister d'abord sur les méthodes multiélémentaires et d'utiliser ou d'indiquer des méthodes plus spécifiques dans un second stade où les paramètres reconnus les plus importants peuvent être limités.

Dans cette optique nous préconisons la rétrodiffusion élastique des particules chargées et justifions à côté de l'emploi classique de particules  $\alpha$ , celui moins courant d'ions lithium. Ces derniers offrent une supériorité marquée pour la résolution en profondeur, la sensibilité et l'analyse quantitative, mais pratiquement aucune donnée expérimentale n'est actuellement accessible. Nous avons étudié expérimentalement l'interaction de ces particules avec les matériaux intéressés, aluminium et alumine et confronté les résultats concernant pouvoir d'arrêt et "straggling" aux données théoriques dans le domaine d'énergie 300 KeV - 3500 KeV.

Une même étude a été menée pour les particules alpha, non seulement entre 500 KeV et 2000 KeV où un certain nombre de données existent mais aussi jusqu'à 3500 KeV, domaine que nous avons plus particulièrement choisi pour ces particules. Pour ces deux types d'ions nous montrons à l'instar de nombreux auteurs que la règle d'additivité de BRAGG est en défaut.

La production de rayons X sous bombardement de protons a constitué le complément indispensable de la rétrodiffusion élastique pour l'analyse. Nous nous sommes attachés à déterminer les limites pratiques dans le cas de la matrice aluminium aussi bien du point de vue de la sensibilité que de la sélectivité et des interférences. Nous avons ainsi pu être à même de fixer les domaines d'intérêt de ces deux techniques qui constituent l'outil analytique essentiel de notre étude.

Si l'interprétation des spectres de rétrodiffusion élastique a permis le plus souvent d'accéder de façon non destructive au profil de répartition des éléments importants, certaines limitations inhérentes à la méthode nous ont conduite à utiliser certaines réactions nucléaires spécifiques. Si elles ne constituent qu'une faible part de ce travail, nous indiquons cependant quel peut être leur apport.

Enfin, certaines techniques, sans faire l'objet d'une étude détaillée, ont apporté des informations essentielles. La technique ESCA comme l'analyse ionique ont ainsi été utilisées ponctuellement et leur utilisation dans le cadre d'une telle étude, discutée.

S'il nous a semblé important de développer certaines techniques analytiques, c'est, comme nous l'avons déjà dit que les phénomènes conduisant à l'élaboration de couches anodiques barrière sont complexes. Nous ne rapporterons pas ici les nombreux travaux consacrés à l'élucidation des mécanismes de croissance, mais nous nous contenterons de mentionner les préoccupations rencontrées dans la fabrication d'anodes de condensateurs électrochimiques. Ce sont essentiellement :

- la nature et la répartition des impuretés à la surface du métal de base (impuretés provenant du métal ou introduites à un stade quelconque),
- les effets de l'électrolyte avec les phénomènes de transport des ions  $Al^{3+}$  et des anions,
- la structure et l'épaisseur de l'oxyde en liaison avec le rendement FARADAY, le temps de formation, le cycle du traitement etc...

Au stade industriel ces préoccupations s'expriment cependant de manière différente et avec des exigences bien précises :

- quel type d'électrolyte utiliser, pour un bon rendement Faraday (énergie de formation), pour une utilisation en faible concentration (consommation - prix) et pour une cinétique de croissance favorable à un gain relatif de capacité ?

- quel cycle de traitement opérer pour incorporer l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  dont l'effet stabilisateur est autant étudié dans la littérature qu'utilisé par les différents fabricants, pour obtenir un équivalent condensateur à charge volumique maximale et impédance résistive minimale et stable dans le temps ?

L'analyse de ces couches barrière sur aluminium industriel comporte par ailleurs des données originales qu'il faut prendre en compte. Le substrat sur lequel se fait la formation n'est pas poli (lisse). Industriellement l'aluminium raffiné est d'abord gravé ("etché") pour avoir un gain de surface spécifique (d'un facteur 10 à 20) puis oxydé à température ambiante à l'air.

Nous avons donc été confrontés à ces différentes exigences et la deuxième partie de ce travail constitue autant une étude phénoménologique de ces différents aspects du problème qu'une contribution à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Nous avons dans une première étape étudié l'évolution des impuretés de surface du métal aux stades écroui, recuit, dopé et formé. On a ainsi pu mettre en évidence des phénomènes de ségrégation importants ainsi que le transport de certains éléments durant la croissance des couches. Nous avons d'autre part précisé les conditions d'étude du métal "etché" ainsi que la qualité des résultats obtenus. Dans une deuxième étape nous avons abordé le problème de la formation elle-même dans le cadre d'une technique originale spécifique d'incorporation de l'ion phosphate.

Nous nous sommes limités dans le cadre de cette étude à des couches basse tension ( $< 40 \text{ V}$ ) obtenues aussi bien sur métal lisse que sur métal etché, ce dernier conduisant à des résultats d'analyse moins précis. A la lumière des théories récentes nous avons ainsi tenté quelques interprétations à partir de corrélations entre stoechiométrie, épaisseur et incorporation de l'ion phosphate et mesures électriques caractéristiques de la qualité du condensateur. Enfin nous indiquons, à ce stade très préliminaire d'investigations, et compte tenu du manque de reproductibilité de certains processus industriels, quelques directions de recherche susceptibles de mieux cerner certains phénomènes à nombre élevé de paramètres.



PREMIERE PARTIE

---





## CHAPITRE I

### RETRODIFFUSION DE PARTICULES CHARGÉES

#### INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES PERFORMANCES ANALYTIQUES

L'analyse par rétrodiffusion de particules chargées a connu ces dernières années un développement intense et est actuellement couramment employée dans des domaines très variés. De ce fait, les principes de base et caractéristiques de cette méthode sont bien connus. Ces concepts fondamentaux sont au nombre de quatre et chacun d'eux est à la base d'une possibilité analytique essentielle.

- La cinématique de la réaction spécifie les énergies avant et après la réaction. On en déduit la sélectivité de la méthode ou résolution en masse, c'est-à-dire, l'aptitude à identifier deux atomes de masses adjacentes.

- La probabilité de la réaction définie par la section efficace, caractérise l'intensité du rayonnement émis et par là-même permet une analyse quantitative. On en déduit la sensibilité de la méthode.

- L'interaction particule-matière, se traduisant par une perte d'énergie de la particule, conduit à une analyse en profondeur et définit l'échelle en profondeur.

- La variation statistique de la perte d'énergie de la particule ou "straggling" impose une limite ultime à la résolution en masse et en profondeur.

Les trois premiers de ces quatre phénomènes sont du premier ordre. Le quatrième introduit l'aspect stochastique de la perte d'énergie qui est du second ordre.

#### I - CINEMATIQUE DE LA REACTION ET SELECTIVITE.

Au cours d'une collision élastique, le transfert d'énergie entre le projectile de masse  $M_1$  et un atome cible immobile dans le système du laboratoire, de masse  $M_2$  conduit à la relation suivante :

$$E_1 = K^2 E_0 \quad \text{avec} \quad K = \left( \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)$$

dans laquelle  $E_0$  et  $E_1$  sont respectivement les énergies du projectile avant et après diffusion,  $\theta$  est l'angle de diffusion dans le système du laboratoire. L'expression du facteur de rétrodiffusion  $K$  met en évidence la relation entre l'énergie de la particule diffusée et la masse de l'atome diffuseur qui conduit à l'identification des atomes de la cible.

Cette identification n'est cependant possible que si la méthode est apte à séparer deux atomes de masse  $M_2$  et  $M_2+1$ , donc si la différence  $\Delta E_1$  des énergies de rétrodiffusion sur ces 2 éléments est suffisamment grande. Cette aptitude à séparer deux éléments de masses adjacentes constitue la sélectivité de la méthode ou résolution en masse. Elle peut se traduire rapport :

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta M_2} = 2 E_0 \frac{\Delta K}{\Delta M_2}$$

C'est une fonction de  $E_0$ ,  $\theta$ ,  $M_1$  et  $M_2$ . L'accroissement de l'écart énergétique  $\Delta E_1$  conduit à une amélioration de la résolution en masse.

L'étude de la fonction  $\frac{dK}{dM_2}$  permet d'apprécier ses variations suivant les différents paramètres  $\theta$ ,  $M_1$  et  $M_2$ . La résolution en masse est une fonction croissante de l'angle  $\theta$ . Les angles habituellement utilisés varient entre  $150^\circ$  et  $170^\circ$ . Sur la figure 1 est représentée la variation de  $\frac{dK}{dM_2}$  en fonction de  $M_2$  masse de l'atome cible pour différents ions incidents. Il apparaît évident que quelle que soit la particule incidente, la résolution en masse est maximale pour les éléments légers. Au vu de ces courbes, on peut cependant définir certaines zones d'intérêt pour chaque type de particules incidentes. Les particules  $\alpha$  ( $M_1=4$ ) assurent la meilleure sélectivité pour les éléments légers ( $M_2 < 18$ ), les ions  $Li^+$  ( $M_1=6$  ou  $M_1=7$ ) sont avantageux pour les masses moyennes ( $18 < M_2 < 34$ ), les ions plus lourds tels que C, N et O deviennent plus performants pour des masses élevées ( $M > 34$ ), mais il faut rappeler que c'est justement dans ce domaine de masses élevées que la sélectivité est la moins bonne quel que soit le type d'ions utilisé. Le rapport  $\frac{dK}{dM_2}$  fonction de la masse des particules incidentes, n'est une représentation de la sélectivité que si l'on suppose que ces particules ont la même énergie. La résolution en masse étant directement proportionnelle à l'énergie incidente  $E_0$ , un moyen de l'augmenter est de travailler à des énergies élevées.

Cependant, ceci ne représente qu'une étude théorique de la sélectivité ; dans la pratique, intervient un élément important qui est la résolution énergétique du détecteur. Si cette dernière est constante pour les particules légères, telles que p et  $\alpha$ , par contre pour des ions plus lourds elle se dégrade en fonction de l'énergie. Si on compare les performances respectives de ces ions dans un domaine d'énergie allant de 1 à 5 MeV, énergies couramment obtenues sur les accélérateurs Van de Graaff, il apparaît que les particules légères telles que p et  $\alpha$  ont tout de même un grand intérêt pour la séparation d'éléments lourds. Il faut noter également que la possibilité d'accélérer des ions multichargés et d'augmenter ainsi l'énergie maximale (par exemple  $\alpha^{++}$  de 8 MeV) permet d'obtenir de très bonnes résolutions en masse. L'utilisation d'accélérateurs type Tandem qui permet d'atteindre des énergies plus élevées (12 MeV p, 10 - 35 MeV pour les ions lourds) rend cependant les ions lourds très compétitifs (abstraction

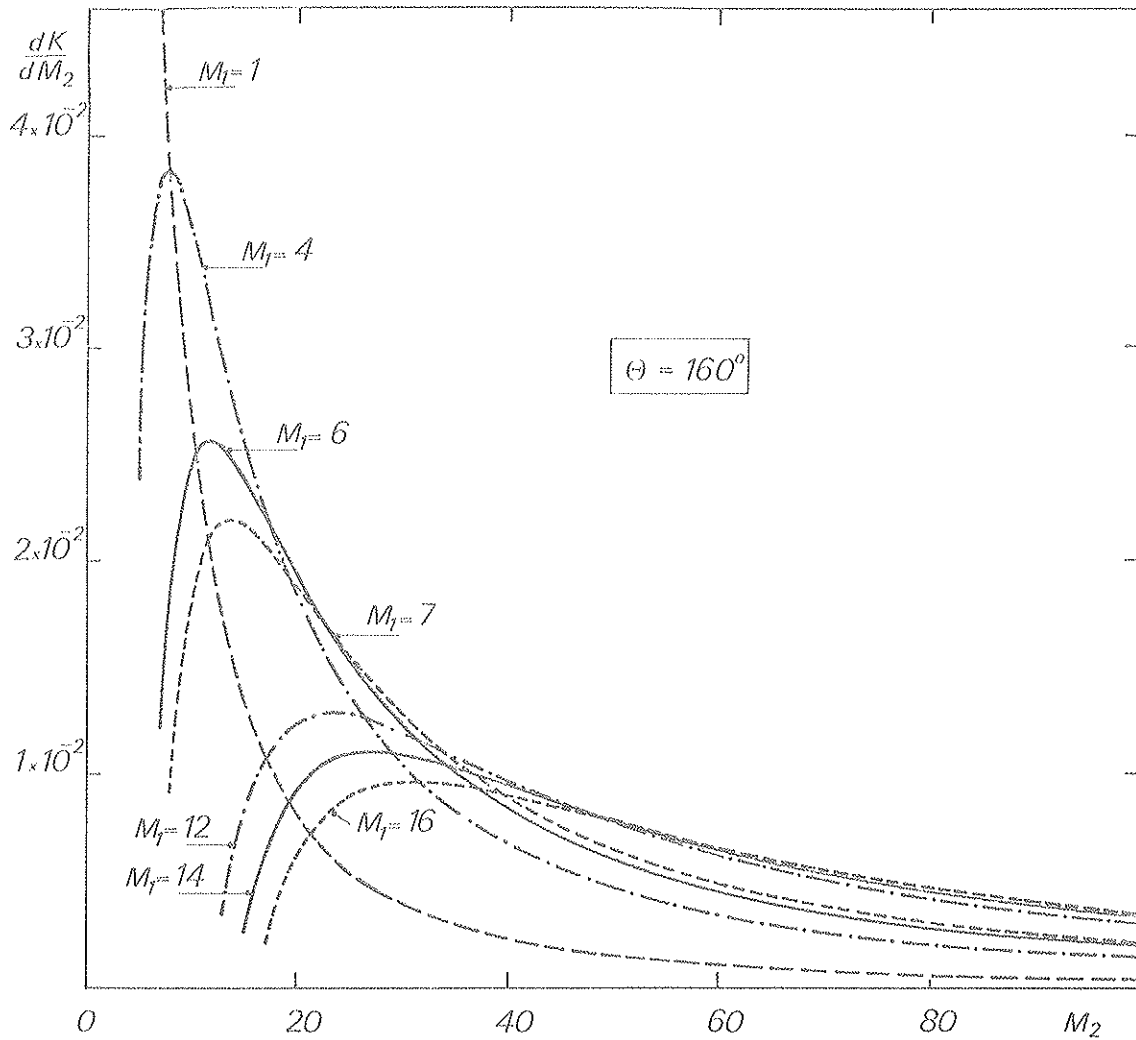


Figure 1 : Variation de la sélectivité  $dK/dM_2$  en fonction de la masse de l'élément analysé pour différents ions incidents.

faite naturellement du coût de fonctionnement d'un tel accélérateur). En effet, si la résolution énergétique des détecteurs se dégrade rapidement, elle est tout de même suffisamment performante devant les grands écarts énergétiques obtenus alors entre deux éléments de masses voisines<sup>(1,2)</sup>.

## II - SECTION EFFICACE DE DIFFUSION ELASTIQUE ET SENSIBILITE.

La probabilité de diffusion élastique sur un atome cible est exprimée par la section efficace différentielle de diffusion,  $d\sigma / d\Omega$ , pour une direction donnée dans un angle solide de détection  $d\Omega$  :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega = \frac{\text{nombre de particules diffusées dans l'angle solide } d\Omega}{\text{nombre de particules incidentes par unité de surface}}$$

A relativement basse énergie l'interaction peut être considérée comme purement coulombienne, la section efficace différentielle est alors donnée par la formule de Rutherford.

Pour des énergies plus élevées et en particulier pour les éléments légers, il faut tenir compte des effets nucléaires dans l'expression de la section efficace totale.

## II.1 - Section efficace coulombienne.

La formule de Rutherford s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{\left[ \cos \theta + \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} \right]^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}$$

(coordonnées du système laboratoire)

$M_1$ ,  $Z_1$  et  $E_0$  masse, numéro atomique et énergie incidente du projectile.

$M_2$ ,  $Z_2$  masse et numéro atomique de l'atome cible.

$e$  charge de l'électron en système CGS ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  statcoulomb =  $1,44 \cdot 10^{-13}$  MeV cm

Cette expression tient compte des effets de recul, mais ignore les effets de spin et de dimensions du noyau.

Les sections efficaces de diffusion élastique sont généralement très élevées et peuvent atteindre quelques barns par stéradian pour les éléments lourds ( $\sigma = k Z_2^2$ ) même pour de grands angles de diffusion ( $\sigma$  varie en  $\sin^{-4} \frac{\theta}{2}$ ). Avec des ions  ${}^7\text{Li}$  de 2 MeV à  $160^\circ$  elles sont de 130 mb/sr pour  ${}^{16}\text{O}$  et 20 b/sr pour  ${}^{207}\text{Pb}$ . Le fait que les sections efficaces soient encore élevées aux grands angles est important pour l'analyse, puisque c'est dans ce domaine que la séparation des éléments est la meilleure.

Les énergies relativement faibles (0-5 MeV) couramment employées pour la rétrodiffusion de particules chargées sont également favorables aux sections efficaces. Cependant, l'augmentation ( $\sigma = k E^{-2}$ ), quand l'énergie décroît est responsable du rendement très important en cible épaisse, donc des risques d'empilement des impulsions que cela implique. Nous reviendrons sur ce phénomène au paragraphe II.3 à propos de l'étude de la sensibilité, avec en particulier, les moyens envisageables pour le minimiser. Compte-tenu qu'à énergie égale la section efficace coulombienne croît avec le numéro atomique de la particule incidente ( $\sigma = k Z_1^2$ ), l'utilisation d'ions plus lourds que les particules  $\alpha$  présente de ce point de vue un grand intérêt.

On admet souvent en première approximation que l'interaction est coulombienne si la plus petite distance d'approche entre projectile et atome cible est supérieure à la somme des rayons, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\left( 1 + \frac{1}{\sin \frac{\Theta}{2}} \right) Z_1 Z_2 \frac{M_1 + M_2}{2M_2} \frac{1,440}{E} > \frac{M_1^{1/3} + M_2^{1/3}}{0,24}$$

$\Theta$  est l'angle de diffusion dans le système du centre de masse.

$\theta$  est l'angle de diffusion dans le système du laboratoire.

E énergie en MeV.

$$\Theta = \theta + \sin^{-1} \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)$$

Dans le cas particulier des ions  $\text{Li}^+$  de 2 MeV, nous avons vérifié que cette inégalité est toujours satisfaite, même pour des éléments légers tels que carbone et oxygène. En fait, l'interaction nucléaire peut ne pas être négligeable même à basse énergie surtout sur les éléments légers bien que cette inégalité soit satisfaite. Les valeurs expérimentales obtenues à partir de cibles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ont montré que les sections efficaces de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  en dessous de 2 MeV varient cependant effectivement en  $\frac{1}{E^2}$ .

## II. 2 - Section efficace nucléaire.

Les écarts à la diffusion Rutherford correspondent à des effets nucléaires (effets scalaires et tensoriels de la force nucléaire, interactions de spin entre les deux noyaux, effets dus aux dimensions finies des noyaux). Ils ont lieu lorsque l'énergie d'excitation est suffisante pour aboutir à des niveaux du noyau composé. Le modèle optique (DWBA) et le modèle APB décrivent assez bien cette contribution nucléaire à la section efficace totale qui se traduit essentiellement par des oscillations dans les distributions angulaires et par des résonances dans les fonctions d'excitations.

Dans la rétrodiffusion d'ions lourds, les effets nucléaires n'interviennent pas et la section efficace totale est bien décrite par la formule de Rutherford. Si la rétrodiffusion de particules  $\alpha$  sur les éléments lourds et intermédiaires peut également être considérée comme une interaction purement coulombienne, sur les éléments légers (carbone, azote, oxygène en particulier) (3, 4, 5) les sections efficaces de diffusion présentent des résonances surtout à partir de 2 MeV. Avec les protons les résonances sont très nombreuses et pour des énergies relativement basses (quelques centaines de keV à 2 MeV) concernent surtout les éléments légers ; les résonances sur les éléments intermédiaires apparaissent à partir de 2 MeV.

Bien que les résonances dans les sections efficaces rendent l'analyse quantitative plus difficile, elles peuvent présenter dans certains cas un grand intérêt car la sensibilité de détection des éléments légers est fortement accrue. C'est le cas en particulier, du dosage de l'oxygène avec des protons ou des particules  $\alpha$  (6, 7).

## II. 3 - Sensibilité

Parmi les diverses façons de définir la sensibilité d'une méthode analytique, nous avons choisi comme critère la concentration minimale détectable. La sensibilité de l'analyse est directement liée aux sections efficaces de diffusion, la principale limitation étant due au bruit de fond. Trois processus différents sont responsables du bruit de fond, le bruit électronique du système de détection, le phénomène d'empilement des impulsions et le phénomène d'interférences entre deux ou plusieurs éléments, ces trois processus étant liés au système de détection et à la nature de l'échantillon.

Les sensibilités dépendant des conditions expérimentales par l'intermédiaire des sections efficaces, les meilleures sensibilités seront donc obtenues avec les particules les plus lourdes et des énergies incidentes pas trop élevées.

L'empilement des impulsions au niveau de l'amplificateur se traduit sur les spectres par l'apparition d'un fond continu à haute énergie. L'utilisation d'un amplificateur rapide ou d'une chaîne de détection spéciale (voir partie expérimentale) permet de le minimiser. Un autre moyen de limiter ce phénomène est l'emploi d'ions lourds <sup>(8)</sup>. Les processus d'empilement sont liés aux forts rendements de diffusion, ils sont donc particulièrement importants dans le cas de cibles épaisses ou de films minces déposés sur supports épais. Dans certains cas, il est possible d'éliminer complètement la contribution de la matrice ou du support en choisissant un ion incident de même masse ou plus lourd qu'eux (par exemple : utilisation de C, N, O pour l'analyse de couches minces déposées sur support de carbone).

Les interférences entre éléments peuvent avoir lieu de diverses façons. Il peut s'agir d'éléments de masses voisines que la méthode est inapte à séparer, par exemple Ca et K ou Cu, Zn et Ga ou Pb et Tl. Il peut également s'agir d'éléments que la méthode identifie aisément par leur position de surface, mais qui interfèrent de par leur répartition en profondeur, c'est par exemple le cas des éléments légers dont le signal apparaît sur un fond dû à la présence en profondeur d'éléments plus lourds (Figure 2).

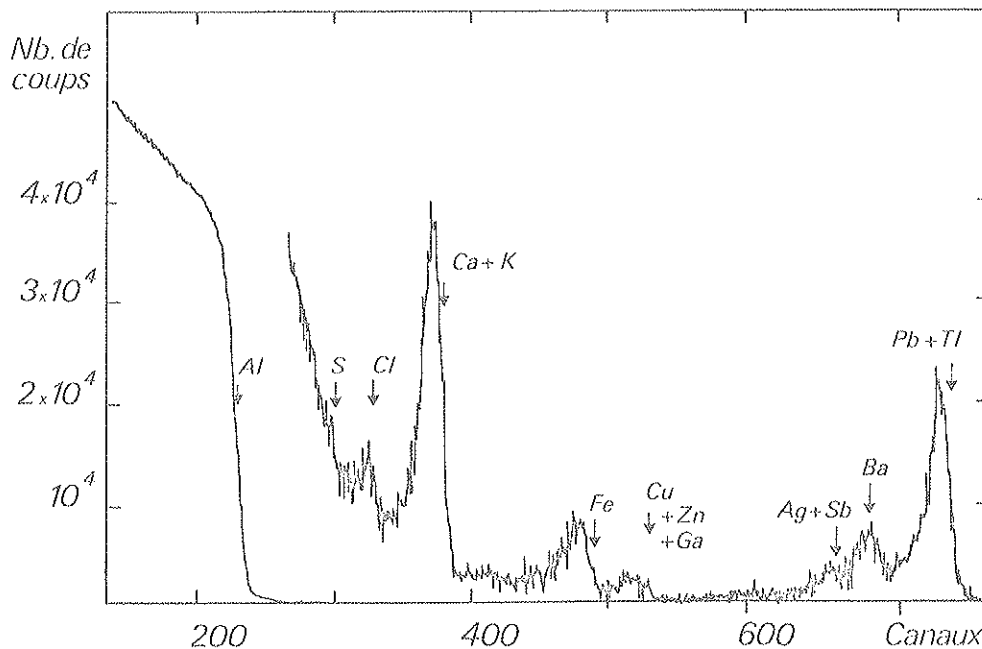


Figure 2 : Spectre de rétrodiffusion élastique d'ions  ${}^7\text{Li}^+$  sur un échantillon d'aluminium recuit.

$E_0 = 1,9 \text{ MeV}$      $\theta = 160^\circ$     - pente de conversion : 2 keV/canal.

Pour qu'un pic soit détecté, il doit émerger au-dessus du fond d'une façon statistiquement significative. Le critère de sensibilité employé est :

$$N_p \geq 2 N_B^{1/2}$$

$N_p$  est le nombre de coups dans le pic,  $N_B$  est le nombre de coups dans le fond sous le pic dans un intervalle égal à deux fois la largeur à mi-hauteur du pic.

Les sensibilités obtenues en rétrodiffusion d'ions  ${}^7\text{Li}^+$  de 1,9 MeV pour différentes impuretés de l'aluminium sont rassemblées dans le tableau 1.

| Eléments                                 | P   | S   | Cl  | Ca+K | Cr  | Fe | Cu+<br>Zn<br>+Ga | Zr | Pb<br>+Tl |
|--|-----|-----|-----|------|-----|----|------------------|----|-----------|
| Concentrations minimales $\mu\text{g/g}$ | 350 | 250 | 250 | 150  | 100 | 75 | 65               | 20 | 8         |

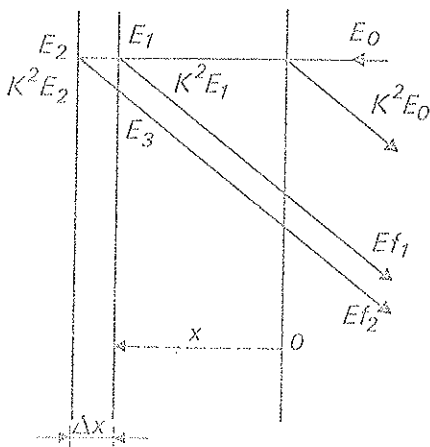
Tableau 1 : Concentrations minimales détectables en rétrodiffusion élastique d'ions  ${}^7\text{Li}^+$  de 1,9 MeV pour diverses impuretés de l'aluminium.

Les concentrations minimales ont été déterminées pour le chrome et le zirconium à partir de deux échantillons d'aluminium dopés respectivement à 2000 ppm de ces éléments, et pour tous les autres éléments à partir d'un échantillon d'aluminium recuit à  $520^\circ\text{C}$  pendant deux heures sous atmosphère d'azote.

Le grand nombre d'éléments et pour certains leur présence en profondeur (en particulier Fe - Cu - Zn - Ga) sont très défavorables à la sensibilité de l'analyse. Les chiffres donnés ici sont caractéristiques d'une étude expérimentale particulière et ne peuvent être considérés comme les limites de sensibilité de la méthode en général.

### III - INTERPRETATION DES SPECTRES DE RETRODIFFUSION ELASTIQUE - RELATIONS ELEMENTAIRES.

Les spectres de rétrodiffusion élastique sont d'une interprétation simple compte tenu des interactions élémentaires mises en jeu. Un exposé exhaustif en a été fait <sup>(9)</sup>. Nous rappellerons ici les relations essentielles à notre étude où intervient essentiellement le pouvoir d'arrêt. Le schéma de la figure 3 permet de les expliciter.



Considérons une couche d'épaisseur  $\Delta x$  à la profondeur  $x$ . Aux profondeurs  $x$  et  $x + \Delta x$ , la rétrodiffusion élastique a lieu respectivement pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  résultant du ralentissement des particules sur  $x$  et  $x + \Delta x$ .

Figure 3 : Représentation schématique de la rétrodiffusion à la profondeur  $x$ .



On a alors les relations élémentaires suivantes qui peuvent également se traduire par le schéma de la figure 4 représentant l'énergie en fonction de la profondeur.

$$Ef_1 = K^2 E_1 - \int_0^x \frac{x}{\cos \theta} \left( \frac{dE}{dx} \right) dx$$

$$Ef_2 = E_3 - \int_0^x \frac{x}{|\cos \theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right) dx$$

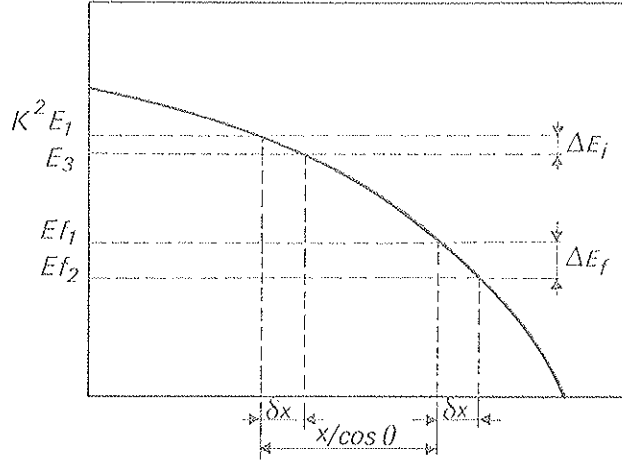


Figure 4 : Courbe schématique énergie-parcours. Evolution de l'écart énergétique entre deux particules pour un même trajet dans la cible.

On peut ainsi écrire avec les abréviations  $K^2 E_1 - E_3 = \Delta E_i$ ,  $E_{F1} - E_{F2} = \Delta E_f$  et pour des pertes d'énergie  $\Delta E_i$  et  $\Delta E_f$  suffisamment petites :

$$\frac{\Delta E_i}{\delta x} = \frac{dE}{dx} K^2 E_1 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta E_f}{\delta x} = \frac{dE}{dx} Ef_1$$

$$\text{d'où :} \quad \Delta Ef = \Delta E_i \frac{(dE / dx) Ef_1}{(dE / dx) K^2 E_1}$$

$$\text{ou encore, avec :} \quad S = \frac{dE}{P dx} \quad \text{en MeV cm}^2 \text{ g}^{-1}, \quad \Delta Ef = \Delta E_i \frac{S Ef_1}{S K^2 E_1}$$

En outre, pour de petits intervalles  $\Delta x$

$$E_3 = K^2 \left[ E_1 - S E_1 \Delta x \right] - S K^2 E_2 \frac{\Delta x}{|\cos \theta|}$$

$$\Delta E_i = \Delta x \left[ K^2 S E_1 + \frac{1}{|\cos \theta|} S K^2 E_2 \right]$$

$$\Delta E_i = \Delta x \left[ \frac{S}{E_i} \right]$$

$\left[ \frac{S}{E_i} \right]$  est le paramètre de perte d'énergie par rétrodiffusion, à la profondeur  $x$  à laquelle l'énergie avant la collision est  $E_i$ .

Finalement :

$$\Delta E_i = \Delta x \left[ \frac{S}{E_i} \right] \frac{S_{Ef_1}}{S_{K^2 E_1}} \quad (1)$$

Cette relation qui associe à un intervalle énergétique du spectre des particules rétrodiffusées, un intervalle d'épaisseur à une profondeur donnée est très importante. Elle définit ainsi l'échelle en profondeur. Si l'intervalle  $\Delta E$  est égal à la résolution énergétique compte-tenu du straggling, cette relation définit aussi la résolution en profondeur  $R_x$  à toute profondeur. La résolution en profondeur en surface en est le cas particulier le simple avec

$$R_x = \frac{R_{\text{détecteur}}}{\left[ \frac{S}{E_0} \right]} \quad (2)$$

Soit  $H(0, K^2 E_0)$  la hauteur du spectre en surface, qui est le nombre de coups au canal maximal, et  $H(x, Ef)$  la hauteur du spectre à l'énergie  $Ef$  correspondant à la rétrodiffusion à la profondeur  $x$ ,

$$H(0, K^2 E_0) = Q \sigma_{E_0} \Omega n \Delta E' / \left[ \frac{S}{E_0} \right] \quad (3)$$

$Q$  : nombre total de particules incidentes

$\Omega$  : angle solide de détection

$n$  : nombre d'atomes/g

$S$  : en  $\text{MeV cm}^2 \text{g}^{-1}$

$\Delta E'$  : pente de conversion en  $\text{MeV/canal}$

$\sigma$  : section efficace différentielle moyenne  $\sigma = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$

$$H(x, Ef) = Q \sigma_E \Omega n \Delta E' / \left[ \frac{S}{E} \right] \quad (4)$$

or 
$$\Delta E_i = \Delta E' \frac{S_{K^2 E}}{S_{Ef}}$$

et  $\frac{\sigma_E}{\sigma_{E_0}} = \frac{E_0^2}{E^2}$  dans le cas où seules des collisions simples sont considérées et où l'interaction est uniquement Rutherford,

$$\frac{H(x, Ef)}{H(0, K^2 E_0)} = \frac{E_0^2}{E^2} \times \frac{S_{K^2 E}}{S_{Ef}} \times \frac{\left[ \frac{S}{E_0} \right]}{\left[ \frac{S}{E} \right]} \quad (5)$$

A partir de la relation simple existant entre les contenus des canaux et si on suppose les pouvoirs d'arrêt connus, il est possible de prédire le spectre énergétique des particules

diffusées. Si on prend  $H(0, K^2 E_0) = C$  constante ajustable, la convolution du spectre reconstitué par la fonction d'instrumentation permet alors de simuler le spectre expérimental. Une formulation analytique simple peut être obtenue moyennant certaines approximations assez bien justifiées dans le cas des particules  $\alpha$  rétrodiffusant sur des substrats de  $Z$  suffisamment élevés <sup>(10)</sup>.

Enfin on est à même de déterminer quantitativement la quantité d'atomes/cm<sup>2</sup> d'une couche mince (production d'un "pic" sur le spectre) déposée sur un substrat plus léger. En fait ces conditions ne sont pas restrictives, mais sont celles qui permettent d'obtenir la plus grande précision. Le schéma de la figure 5 représente le spectre obtenu avec une telle configuration.

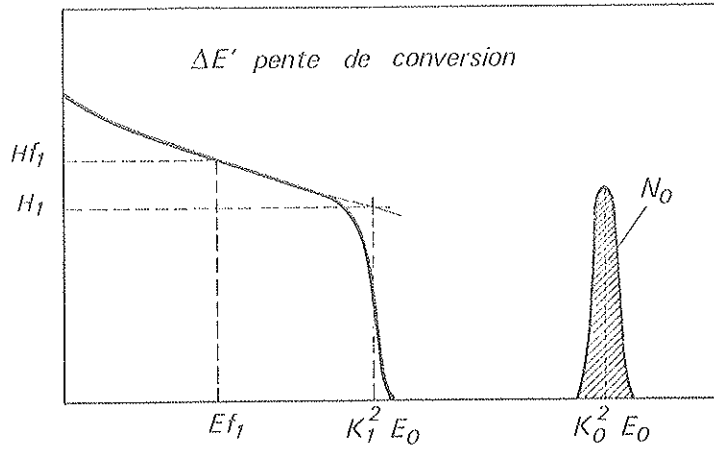


Figure 5 : Représentation schématique d'un spectre de rétrodiffusion élastique sur une couche mince déposée sur un substrat épais plus léger.

Le rapport des coups sous le pic ( $N_0$ ) à ceux correspondant à l'énergie  $E_{f1}$ , s'exprime alors par :

$$\frac{N_0}{H_{f1}} = \frac{Z_0^2}{Z_1^2} \times \frac{E_1^2}{E_0^2} \times \frac{n_0 \text{ (at/cm}^2\text{)}}{n_1 \text{ (at/g)}} \times \frac{S_{Ef1}}{S_{K_1^2 E_1}} \times \frac{[S]_{E1}}{\Delta E'} \quad (6)$$

$\Delta E'$  pente de conversion en MeV/canal

$S$  en MeV cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

$E_1$  et  $[S]_{E1}$  étant définis par la relation (1)

Cette relation se simplifie si on compare les rendements de rétrodiffusion sur les deux éléments en surface.

$$n_0 \text{ (at/cm}^2\text{)} = n_1 \text{ (at/g)} \times \frac{Z_1^2}{Z_0^2} \times \frac{\Delta E'}{[S]_{E_0}} \times \frac{N_0}{H_1} \quad (7)$$

$H_1$  étant le nombre de coups à l'énergie  $E = K_1^2 E_0$

Les relations introduites jusqu'ici ne concernent que le cas d'un matériau élémentaire. Elles peuvent être généralisées au cas des milieux composés et permettent ainsi l'accès aux stoechiométries. Le cas le plus simple est celui d'un film mince d'un composé  $A_m B_n$  sur un substrat léger ou autoportant. Les différentes notations sont données sur la figure 6 avec le spectre schématisé d'une telle couche mince d'épaisseur  $t$ .

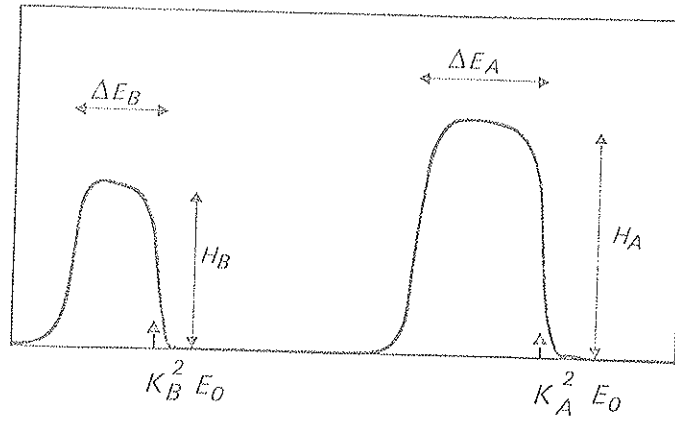


Figure 6 : Représentation schématisée d'un spectre de rétrodiffusion élastique sur une couche mince autoportante d'un composé  $A_m B_n$ .

$$\Delta E_A = [S]_A^{A_m B_n} \cdot t$$

$$\Delta E_B = [S]_B^{A_m B_n} \cdot t$$

$$[S]_A^{A_m B_n}$$

est le paramètre de perte d'énergie par rétrodiffusion sur un atome A, les pouvoirs d'arrêt étant ceux de la particule dans le composé  $A_m B_n$ .

La hauteur en surface du spectre  $H_A$  ou  $H_B$  est donnée par la relation (3)

$$H_A = Q_A^\sigma Q_n^A \Delta E' / [S]_A^{A_m B_n}$$

$$H_B = Q_B^\sigma Q_n^B \Delta E' / [S]_B^{A_m B_n}$$

$n_A$  : nombre d'atomes A/g

$n_B$  : nombre d'atomes B/g

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{m}{n} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{\left[ \begin{smallmatrix} S \\ A \end{smallmatrix} \right]_{A^m B^n}}{\left[ \begin{smallmatrix} S \\ B \end{smallmatrix} \right]_{A^m B^n}} \quad (8)$$

La relation (8) donne la stoechiométrie de la couche  $\frac{m}{n}$ . Cependant cette relation fait intervenir les pouvoirs d'arrêt dans le composé dont on veut déterminer la stoechiométrie. Cette ambiguïté peut être levée si on utilise non pas le rapport des hauteurs, mais le rapport de la surface des pics. En effet :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{H_A \cdot \Delta E_A / \Delta E'}{H_B \cdot \Delta E_B / \Delta E'} \quad (9)$$

Dans le cas où la couche mince n'est pas autoportante ou si le substrat n'est pas un élément léger, l'interprétation des spectres se complique du fait que les contributions des différents éléments ne sont pas séparées. Nous ne donnerons ici que les relations essentielles nécessaires à notre étude, à partir de l'exemple d'une cible d'aluminium recouverte en surface d'une couche mince d'oxyde. Le spectre schématisé d'une telle configuration est donné sur la figure 7.

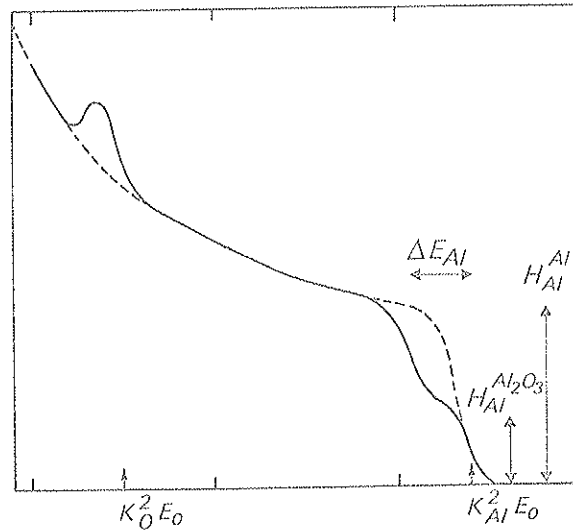


Figure 7 : Représentation schématisée d'un spectre de rétrodiffusion élastique sur un échantillon d'aluminium et sur un échantillon d'aluminium recouvert en surface d'une couche mince d'oxyde.

La largeur du plateau sur le spectre de l'oxyde conduit à la détermination de l'épaisseur  $t$  de la couche :

$$\frac{\Delta E_{Al}^{Al_2O_3}}{\Delta E_{Al}^{Al}} = [S]_{Al}^{Al_2O_3} \quad . \quad t$$

Le rapport des hauteurs des spectres en surface conduit à la détermination de la stoechiométrie.

$$\frac{\frac{H_{Al}^{Al_2O_3}}{H_{Al}^{Al}}}{\frac{n_{Al}^{Al_2O_3}}{n_{Al}^{Al}}} = \frac{n_{Al}^{Al_2O_3}}{n_{Al}^{Al}} \times \frac{[S]_{Al}^{Al_2O_3}}{[S]_{Al}^{Al}} \quad (10)$$

$n_{Al}^{Al_2O_3}$  : nombre d'atomes Al/g dans  $Al_2O_3$

$n_{Al}^{Al}$  : nombre d'atomes Al/g dans Al.

En fait l'utilisation du spectre du métal non oxydé n'est pas nécessaire à la détermination de la stoechiométrie, la relation (10) étant encore valable à l'interface métal-oxyde sur le spectre du métal oxydé. Les facteurs  $[S]$  sont alors calculés à l'énergie E, énergie à l'interface avant la diffusion.

La détermination du rapport des nombres d'atomes d'aluminium dans le métal et dans l'oxyde nécessite l'intervention des pouvoirs d'arrêt dans le métal et dans l'oxyde. Cette détermination sera donc d'autant plus précise que l'écart à la stoechiométrie  $Al_2O_3$  est faible.

On voit d'après ces relations l'importance d'une détermination précise du pouvoir d'arrêt et du straggling, qui fait l'objet des paragraphes suivants.

#### IV - POUVOIR D'ARRÊT DES PARTICULES CHARGÉES ET ANALYSE EN PROFONDEUR,

Pour les trois particules utilisées dans ce travail, protons pour l'excitation atomique et les réactions nucléaires, particules alpha et ions lithium pour la rétrodiffusion élastique, cette donnée fondamentale est plus ou moins bien connue dans les constituants élémentaires de l'alumine. De plus, la règle d'additivité de BRAGG<sup>(11)</sup>, relation la plus utilisée pour les composés ou mélanges, présente dans le domaine d'énergie utilisé une validité de plus en plus discutée. Il apparaît donc important d'examiner les données disponibles si elles existent ou de décrire succinctement les techniques expérimentales permettant de les obtenir.

##### IV 1 - Rappels théoriques et données actuelles

Une étude très complète du pouvoir d'arrêt des particules chargées a été présentée par SIGMUND<sup>(12)</sup>, ainsi qu'une revue des récents travaux théoriques et expérimentaux sur les pertes d'énergie et parcours dans la matière<sup>(13)</sup>

##### IV 1 a. - Rappels théoriques

Le pouvoir d'arrêt des particules chargées dans la matière est exprimé par le taux de perte d'énergie  $\frac{dE}{dx}$  qui est dû principalement aux collisions électroniques et nucléaires. Les collisions électroniques sont prédominantes pour des vitesses de l'ion incident grandes devant la vitesse orbitale de l'électron dans l'atome de BOHR, les collisions nucléaires n'intervenant que pour de très faibles vitesses. Différentes théories décrivent le pouvoir d'arrêt en fonction du projectile et de sa vitesse et du milieu ralentisseur.

Pour des ions incidents de grande vitesse, le ralentissement est décrit par la formule de BETHE-BLOCK<sup>(14)</sup> donnant le pouvoir d'arrêt électronique.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4 \pi e^4 Z_1^2}{m v^2} N Z_2 \left[ \log \frac{2mv^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - \sum_i \frac{C_i}{Z_2} - \delta \right]$$

$Z_1$  charge de l'ion incident

$v$  vitesse de l'ion incident cm/s

$m$  masse de l'électron ( $9.1 \cdot 10^{-28}$  g)

$N$  nombre d'atomes/cm<sup>3</sup> du milieu ralentisseur de charge  $Z_2$

$\beta = \frac{v}{c}$

$I$  potentiel d'ionisation moyen des atomes du milieu

$e$  charge de l'électron en système CGS ( $1.44 \cdot 10^{-13}$  MeV cm)

$C$  vitesse de la lumière ( $9.0 \cdot 10^{10}$  cm/s)

$$\sum_i \frac{C_i}{Z} \quad \text{correction d'effet de couche}$$

$$\delta \quad \text{correction d'effet de densité}$$

Cette expression n'est applicable que pour de très grandes vitesses, c'est-à-dire quand la vitesse de l'ion dans le milieu est très supérieure à la vitesse orbitale des électrons, l'ion incident est alors considéré dépouillé de ses électrons. Le critère de vitesse s'écrit :

$$v > 2Z_1 v_0 \quad \text{avec } v_0 = \frac{e^2}{4\pi} = 2.188 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

ce qui correspond à des énergies supérieures à 1,6 MeV pour des particules  $\alpha$  à 5,4 MeV pour des ions  $^6\text{Li}$  et à 6,3 MeV pour des ions  $^7\text{Li}$ . Quand le projectile est très rapide, tous les électrons de la cible participent au ralentissement, par contre quand sa vitesse se rapproche de la valeur  $2Z_1 v_0$ , les électrons des couches profondes contribuent moins au ralentissement et la correction d'effets de couche (terme  $\frac{C_i}{Z_2}$  dans la formule de BETHE) devient de plus en plus importante. Le projectile ne peut plus être considéré comme complètement ionisé. Si on connaît son état de charge  $Z_1^*$ , la formule de BETHE permet d'extrapoler la perte d'énergie d'un projectile A à un autre projectile B à la même vitesse et dans le même milieu,

$$\frac{1}{Z_A^{*2}} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Z_A, v} = \frac{1}{Z_B^{*2}} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Z_B, v}$$

On choisit généralement les protons comme projectile A, car le terme  $(Z_p^{*2})$  est assez bien connu <sup>(71)</sup>. Pour des protons et des particules  $\alpha$ , cette méthode donne des résultats satisfaisants <sup>(72)</sup>.

Pour de très basses vitesses, la probabilité de neutralisation de l'ion incident devient grande, on est alors dans un domaine où le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse du projectile. Les théories de LINDHART, SCHARFF et SCHIOTT <sup>(15)</sup> (théorie LSS) et de FIRSOV <sup>(16)</sup> décrivent assez bien la dépendance du pouvoir d'arrêt avec l'énergie. La théorie de FIRSOV est basée sur un modèle classique qui prend en compte l'interpénétration des cortèges électroniques du projectile et de l'atome cible et les transferts de moments qui en résultent. La théorie LSS utilisant un potentiel de THOMAS-FERMI permet d'obtenir la contribution électronique au pouvoir d'arrêt et la contribution nucléaire. Dans ce modèle de THOMAS-FERMI de l'atome, la vitesse moyenne des électrons est  $\overline{v_e} = v_0 Z_1^{2/3}$



Le critère de validité des théories de FIRSOV et LSS est :

$$v_0 Z_1^{2/3} / 10 < v < v_0 Z_1^{2/3}$$

Le domaine d'énergie correspondant est de 2,5 - 250 KeV pour des particules  $\alpha$ , 6,4 - 640 KeV pour des ions  ${}^6\text{Li}$ , 7,5 - 750 KeV pour des ions  ${}^7\text{Li}$ . L'état de charge de l'ion incident est donné par :

$$Z_1^* = Z_1^{1/3} \frac{v}{v_0}$$

Dans le domaine de vitesse  $v < v_0 Z_1^{2/3} / 10$ , la perte d'énergie due aux collisions électroniques devient faible, le phénomène prépondérant est dû aux collisions nucléaires. La théorie LSS décrit les collisions nucléaires en terme de section efficace différentielle de diffusion élastique déduite de l'existence d'un potentiel de THOMAS-FERMI entre l'ion et l'atome<sup>(17,18)</sup>. L'utilisation d'unités réduites d'énergie ( $\epsilon$ ) et de profondeur ( $\rho$ ) conduit à une expression universelle des pouvoirs d'arrêt  $\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)$ . Le pouvoir d'arrêt  $\frac{dE}{dx}$  pour différents systèmes ion incident-atome cible est obtenu à l'aide des facteurs de conversion  $\epsilon = f(E)$  et  $\rho = f(R)$ .

Pour des vitesses intermédiaires ( $v_0 Z_1^{2/3} < v < 2Z_1 v_0$ ) le pouvoir d'arrêt électronique passe par un maximum. Ce phénomène est dû à la neutralisation de la charge du projectile et à la non-participation des couches profondes au ralentissement. Aucune des théories précédentes n'est satisfaisante dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt ne peut être obtenu que par des mesures expérimentales ou par des méthodes semi-empiriques d'extrapolation d'un système à un autre. BRICE<sup>(19)</sup> donne une formule à trois paramètres qui permet d'interpoler le pouvoir d'arrêt électronique d'une zone d'énergie à une autre par un système donné projectile-cible. L'obtention de cette formule est basée sur une modification du formalisme de FIRSOV et sur une extension au domaine des énergies intermédiaires. La contribution d'un électron au pouvoir d'arrêt est donnée par :

$$S'e = \frac{4\pi^2}{5m} \left[ \epsilon^{1/2} \left( \frac{30\epsilon^3 + 83\epsilon^2 + 74\epsilon + 21}{3(1+\epsilon)^3} \right) + (10\epsilon + 1) \arctg \epsilon^{1/2} \right]$$

$$\epsilon = (v/2v_0 Z)^2$$

Z charge nucléaire effective.

Le pouvoir d'arrêt électronique total  $S_e$  est :

$$S_e(v) = (Z_1 + Z_2) S'e(v) f(v) \quad \text{eV cm}^2/\text{atome}$$

$$f(v) = \left[ 1 + (a v/v_0)^n \right]^{-1}$$

Les paramètres  $a$ ,  $n$  et  $z$  sont des paramètres ajustables à déterminer expérimentalement.

Le pouvoir d'arrêt dans un composé est donné classiquement par la règle d'additivité de BRAGG <sup>(11)</sup>

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{composé}} = \sum_i C_i \left( \frac{dE}{dx} \right)_i$$

$C_i$  est la fraction pondérale de l'élément,  $\frac{dE}{dx}$  MeV cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

Les résultats expérimentaux montrent que cette loi est applicable pour des énergies incidentes élevées, par contre quand la vitesse des particules est de l'ordre de la vitesse des électrons dans la cible les écarts peuvent être importants.

#### IV.1.b - Données sur les pouvoirs d'arrêt

Un nombre appréciable de tables, dans un grand domaine d'énergie (de quelques KeV à plusieurs centaines de MeV) a été publié, parmi ces tables on retiendra dans l'ordre chronologique celles de WILLIAMSON et BOUJOT <sup>(20)</sup>, de NORTHCLIFFE et SCHILLING <sup>(21)</sup> et de ZIEGLER et CHU <sup>(22)</sup>. Pour les protons et les particules alpha dans l'oxygène et l'aluminium, l'écart entre les valeurs données par ces auteurs est d'environ 10 %. On peut considérer que cet accord est très satisfaisant compte tenu que ces tables résultent soit d'extrapolations soit de données semi-empiriques. Pour les ions lithium, seules les tables de NORTHCLIFFE et SCHILLING fournissent des données

En ce qui concerne le composé  $Al_2O_3$  la règle d'additivité de BRAGG apparaît en défaut comme pour de nombreux autres composés, pour des particules  $\alpha$  et particulièrement dans la zone de maximum des pouvoirs d'arrêt et en dessous. Bien que des données expérimentales aient pu être fournies <sup>(23)</sup> faisant état pour  $Al_2O_3$  d'un accord à 2 %, aussi bien les déterminations expérimentales de FENG et al <sup>(24)</sup> que celles de ZIEGLER et al <sup>(25)</sup> font état de valeurs systématiquement inférieures. Ces derniers auteurs ont proposé une correction empirique pour déduire des données de pouvoirs d'arrêt dans les gaz, celles pour les composés solides dans lesquels ces éléments sont impliqués. Pour les ions lithium aucune donnée expérimentale n'est rapportée, mais on peut s'attendre, d'après les déviations systématiques montrées par NEUWIRTH et al <sup>(26)</sup> dans des composés borés, à une évolution identique. On ne peut cependant affirmer une règle générale applicable aux composants dont le pouvoir d'arrêt est connu à l'état gazeux. THOMPSON et al <sup>(27)</sup> font état d'une évolution inverse pour  $SiO_2$  et des particules alpha entre 0,4 et 1,7 MeV, MILLER et al <sup>(28)</sup> constatent le même phénomène pour le composé CdS et des particules alpha entre 0,3 et 3 MeV. Aucune vérification n'a été faite pour les protons de 1,9 MeV en raison de l'influence négligeable de l'in-

certitude sur le pouvoir d'arrêt (les pertes d'énergie des protons sont faibles dans les couches d'oxyde étudiées).

#### IV.2. - Détermination expérimentale des pouvoirs d'arrêt

##### IV.2.a Techniques expérimentales

Si on peut disposer du matériau sous forme autoportante, ce qui est le cas de l'alumine, la technique la plus simple est la transmission. Le processus d'obtention des cibles passe par l'oxydation anodique de l'aluminium suivi d'une dissolution de l'aluminium non oxydé. AMSEL <sup>(29)</sup> en a décrit le mode opératoire. Comme nous le verrons, nous avons utilisé de telles cibles qui cependant présentent, de par leur fragilité, certaines difficultés de manipulation. Après transmission le faisceau incident rétrodiffuse sur un film mince et le déplacement du pic obtenu permet la mesure. De même le straggling peut être aisément déduit. La précision totale peut être de 2 %. Cette technique a été utilisée par L'HOIR <sup>(30)</sup> pour la mesure des pouvoirs d'arrêt dans l'alumine des particules alpha et des ions carbone et azote de 300 KeV à 2 MeV. Cette méthode est également bien adaptée aux mesures de pouvoirs d'arrêt dans les gaz. On peut également rapporter pour de telles couches une méthode calorimétrique utilisée par ANDERSEN et al <sup>(31)</sup>, susceptible d'offrir 1 % de précision sur la mesure. L'utilisation d'une réaction résonnante sur un substrat recouvert par la couche concernée peut aussi entrer dans cette catégorie. Cependant il s'agit là de mesures spécifiques à des énergies voisines de celle de la résonance. Cette technique est essentiellement valable pour les protons où les réactions  $(p, \gamma)$  ou  $(p, \alpha \gamma)$  concernent un assez grand nombre d'éléments <sup>(32)</sup>. Le cas est moins favorable pour les particules alpha mais peut intéresser les ions lithium <sup>(33)</sup>, bore <sup>(34)</sup> et azote <sup>(35)</sup> si on dispose d'un substrat hydrogéné.

L'obtention de couches minces sur un substrat adéquat demeurant de loin la plus fréquente, c'est essentiellement par rétrodiffusion élastique sur de telles cibles que se déterminent la plupart des pouvoirs d'arrêt. Si les composants de la couche ne sont pas de Z trop élevé (cas de  $Al_2O_3$ ) la technique la plus utilisée consiste à déposer sur le substrat léger (Carbone) une couche d'or généralement très mince avant de déposer la couche elle-même.

Les informations obtenues sont alors le déplacement du pic d'or et la largeur des pics des constituants (figure 8).

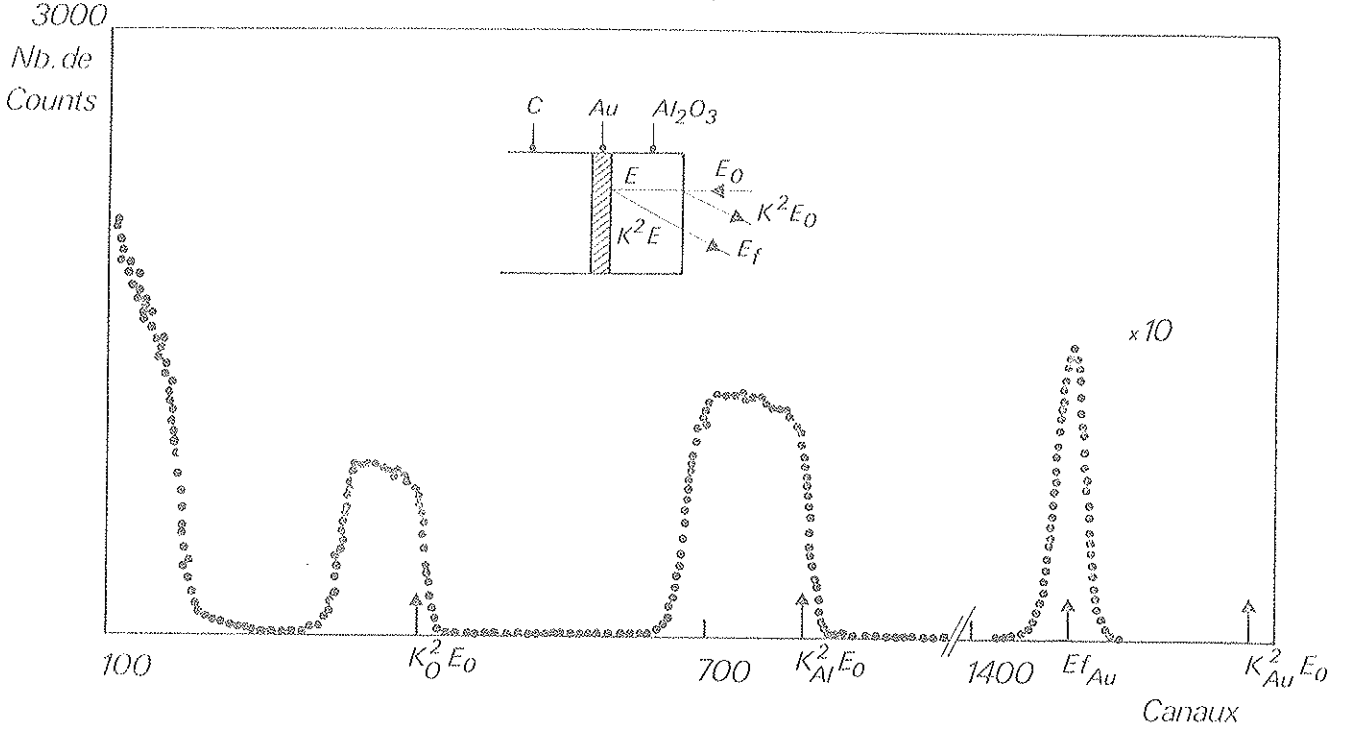


Figure 8 : Spectre de rétrodiffusion  ${}^7\text{Li}^+$  de MeV sur une couche mince d'alumine déposée sur un film mince d'or (substrat de carbone).

On a alors les relations suivantes :

$$\frac{\Delta E_{\text{Al}}}{t} = K_{\text{Al}}^2 S_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} S_{K_{\text{Al}}^2 E}$$

$$\frac{\Delta E_{\text{O}}}{t} = K_{\text{O}}^2 S_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} S_{K_{\text{O}}^2 E}$$

$$\frac{\Delta E_{\text{Au}}}{t} = \frac{K_{\text{Au}}^2 E_0 - E_{\text{fAu}}}{t} = K_{\text{Au}}^2 S_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} S_{K_{\text{Au}}^2 E}$$

Les pouvoirs d'arrêts,  $S_{E_0}$ ,  $S_{K_{\text{Al}}^2 E}$ ,  $S_{K_{\text{O}}^2 E}$  et  $S_{K_{\text{Au}}^2 E}$  sont inconnus, de même que les énergies  $K_{\text{Al}}^2 E$ ,  $K_{\text{O}}^2 E$  et  $K_{\text{Au}}^2 E$ . Les seules relations qu'on puisse écrire sont les suivantes :

$$E < E_0 \text{ et } E_{\text{fAl}} < K_{\text{Al}}^2 E < K_{\text{Al}}^2 E_0$$

$$E_{\text{fO}} < K_{\text{O}}^2 E < K_{\text{O}}^2 E_0$$

$$E_{\text{fAu}} < K_{\text{Au}}^2 E < K_{\text{Au}}^2 E_0$$

Le choix de l'or ou de tout autre élément lourd permet l'approximation suivante :

$$\frac{\Delta E_{\text{Au}}}{t} = \left[ K_{\text{Au}}^2 + \frac{1}{|\cos \theta|} \right] S_{E_i}$$

(36)  $E_i$  est une énergie intermédiaire entre  $E_0$  et  $K_{\text{Au}}^2 E$  définie suivant MOORHEAD par :

$$E_i = \frac{K_{\text{Au}}^2 |\cos \theta| E_0 + E_{\text{fAu}}}{1 + K_{\text{Au}}^2 |\cos \theta|}$$

Les points expérimentaux obtenus ainsi permettent alors la détermination de  $S_{E0}$  et partant de  $S_{K^2 E}$ . Si cette procédure n'est pas possible on est amené à faire des hypothèses sur le rapport de  $S_{E0}$  à  $S_{K^2 E}$  et des itérations pour tracer la courbe par couples de points. Les mesures du déplacement du pic d'or et de la largeur des pics des constituants fournissent des couples de points dans des domaines d'énergie différents en raison des différents coefficients  $K$  de rétrodiffusion ( $K_{Au} > K_{Al} > K_C$ ).

FENG et al <sup>(24)</sup> ont proposé une méthode évitant la référence à une valeur absolue du pouvoir d'arrêt par des mesures relatives aux interfaces métal-composé de ce métal à stoechiométrie connue. Ceci constitue en particulier une façon très précise de mesurer la déviation à la loi de BRAGG. Cette procédure est self-consistante, cependant l'incertitude sur l'énergie à l'interface augmente avec l'épaisseur de la couche ; cet aspect nous semble le plus contraignant.

Enfin si l'on ne peut opérer que sur des matériaux massifs, la situation est plus défavorable mais plusieurs méthodes demeurent possibles. Parmi les plus récentes la méthode IDSA (Inverted Doppler Shift Attenuation), bien que très spécifique de certaines cibles, concerne directement les ions lithium à des énergies relativement basses. Basée sur l'inversion du principe d'atténuation du déplacement DOPPLER, elle permet, connaissant la durée de vie du noyau  $^7Li^*$  formé dans la réaction  $^{10}B(n_{th}, \alpha)$ , de déduire le pouvoir d'arrêt de tels ions dans tout composé du bore. <sup>(37)</sup> Bien qu'ainsi limitée dans ses applications comme dans la gamme d'énergie ( $E_{^7Li} = 840$  KeV) elle a permis un test très intéressant de la loi de BRAGG <sup>(11)</sup>. La précision relative est alors excellente.

Les autres méthodes sont plus directement issues de l'étude de la forme des spectres de rétrodiffusion élastique sur ces cibles épaisses. BJORKQVIST et al <sup>(38)</sup> implantent à une dose connue un ion lourd dans la matrice étudiée. La comparaison de l'aire sous le pic de l'ion implanté et du rendement en surface du matériau matrice permet d'accéder au pouvoir d'arrêt de ce matériau à diverses énergies (équation 7 du paragraphe III). CHU et al <sup>(39)</sup> estiment, à l'aide des données théoriques du formalisme de LINDHART-WINTHER et d'une formulation analytique du spectre, les différents pouvoirs d'arrêt à partir du rendement en surface. SCHMIDT-BOCKING et al <sup>(40)</sup> proposent une formule récurrente sur les énergies, fonction des pouvoirs d'arrêt. Cette méthode nécessite un programme d'analyse, mais peut permettre, d'après les auteurs, d'atteindre une précision de 1 %. Son grand avantage réside dans le fait qu'un seul spectre permet l'ensemble des mesures, la section efficace étant évidemment supposée connue. Enfin SCHERZER et al <sup>(41)</sup> ont comparé les deux méthodes de détermination des pouvoirs d'arrêt par rétrodiffusion (soit cible mince, soit cible épaisse) et montré que les résultats les plus précis sont obtenus avec une cible mince, en particulier pour les éléments légers.

#### IV.2.b - Résultats expérimentaux et comparaison

Nous avons utilisé la technique de rétrodiffusion sur cibles minces pour déterminer les pouvoirs d'arrêt des particules alpha et des ions lithium dans l'alumine entre 300 KeV et 3,5 MeV.

Les cibles utilisées sont constituées essentiellement d'alumine évaporée par bombardement électronique d'une poudre de corindon dans un vide de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  torr suivant une technique décrite par DLAINE et al<sup>(41)</sup>. Les substrats sont des pastilles de carbone vitreux poli en surface sur lesquels une mince couche d'or ( $\sim 65 \text{ \AA}$ ) a été déposée par évaporation thermique. La stoechiométrie des couches utilisées est directement déterminée par le rapport des pics dus à l'aluminium et à l'oxygène sur des spectres de rétrodiffusion élastique d'ions lithium et de particules  $\alpha$  à 2 MeV. On peut avec les particules alpha compter sur une précision inférieure à 3 %<sup>(42)</sup>, la valeur moyenne obtenue alors est confirmée par les mesures en lithium. La détermination des épaisseurs s'est faite de trois manières :

- par pesées
- par rétrodiffusion élastique de particules alpha de 1,8 MeV et à l'aide des courbes de pouvoirs d'arrêt déduites des données de FENG et al<sup>(43)</sup> et des tables de ZIEGLER et CHU<sup>(22)</sup> corrigées de l'effet d'état solide<sup>(25)</sup> pour l'oxygène (la loi de BRAGG est alors appliquée.)
- par rétrodiffusion de particules alpha de 1,8 MeV et à l'aide des données expérimentales de LHOIR

Les épaisseurs des quatre cibles utilisées sont les suivantes :

|                                |             |  |
|--------------------------------|-------------|--|
| 11,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $\pm 5 \%$  | } pour l'ensemble des déterminations d'épaisseurs. |
| 36,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $\pm 6 \%$  |  |
| 36,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $\pm 10 \%$ |  |
| 53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$   | $\pm 12 \%$ |  |

Si on ne tient compte que des mesures par rétrodiffusion, la précision est 2 %, la mesure d'épaisseur par pesée étant la méthode la plus imprécise.

Un nombre limité de mesures a été fait (pour  $^7\text{Li}$ ) en transmission sur des cibles dont l'épaisseur a été déterminée par normalisation des spectres de rétrodiffusion. Les résultats expérimentaux ont été déduits des relations du paragraphe (IV.2.a) pour le déplacement du pic d'or et la largeur des pics de l'aluminium et de l'oxygène. On notera, en ce qui concerne surtout les ions lithium, que la large zone où le pouvoir d'arrêt reste

relativement constant, permet une bonne précision sur les mesures à partir du déplacement de l'or. La plus grande partie des données obtenues sur les pics de l'aluminium et de l'oxygène pour la cible la plus mince, a été rejetée en raison de la grande incertitude sur la détermination des mi-hauteurs des pics.

Les courbes expérimentales obtenues sont représentées sur les figures 9 - 10 et 11. Dans le cas des particules alpha, nous avons comparé nos résultats à ceux de L'HOIR et à ceux déduits des données de FENG et de ZIEGLER et CHU. Sur la figure 7 sont également représentées les courbes déduites des tables de WILLIAMSON et BOUJOT et de NORTHCLIFFE et SCHILLING. On notera que l'écart le plus important est pour ces derniers avec une déviation prononcée au voisinage du maximum et à basse énergie. Les données de WILLIAMSON et BOUJOT sont en bon accord avec celles plus récentes de FENG et de ZIEGLER et CHU pour des énergies supérieures à 1,2 MeV. On constate surtout l'excellent accord avec les résultats de L'HOIR<sup>(30)</sup> et la validité des corrections d'effets d'état solide de ZIEGLER et al<sup>(25)</sup>. En ce qui concerne les données sur  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$ , qui n'ont à notre connaissance jamais été publiées, elles montrent un écart variant de 6 à 10 % avec les résultats de NORTHCLIFFE et SCHILLING et l'application de la loi de BRAGG. Ces déviations à la loi de BRAGG sont du même ordre qu'avec les particules alpha pour les tables les plus sûres.

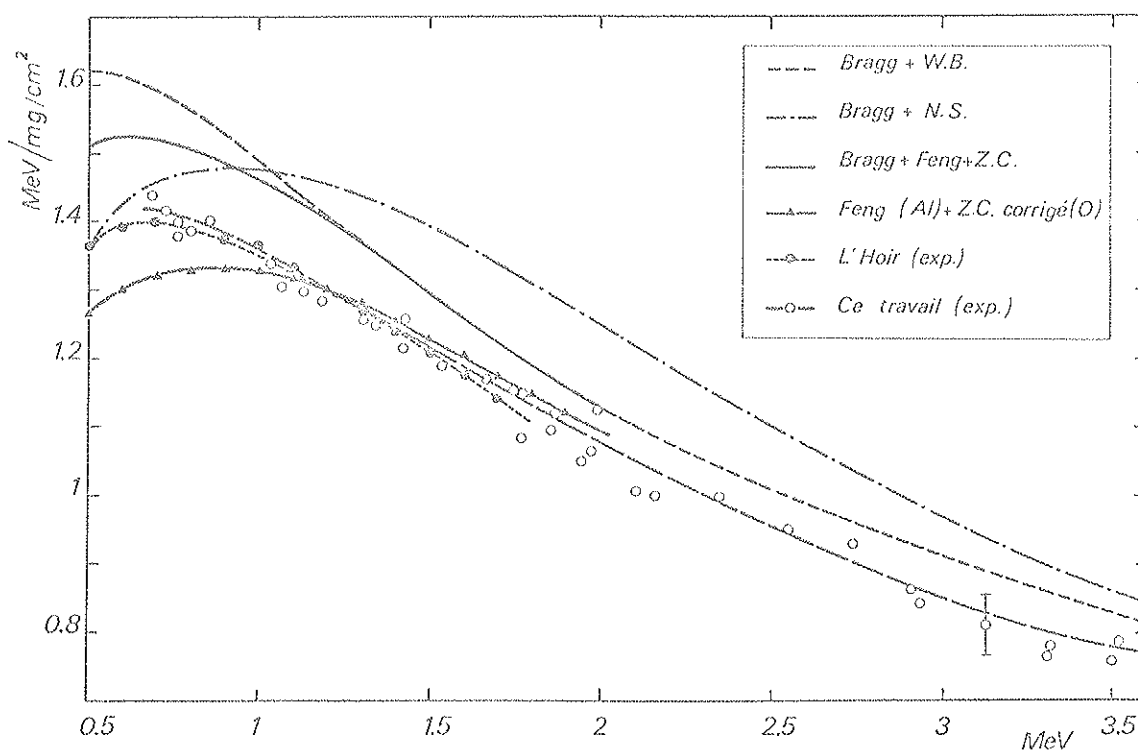


Figure 9 : Pouvoir d'arrêt des particules  $\alpha$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de l'énergie

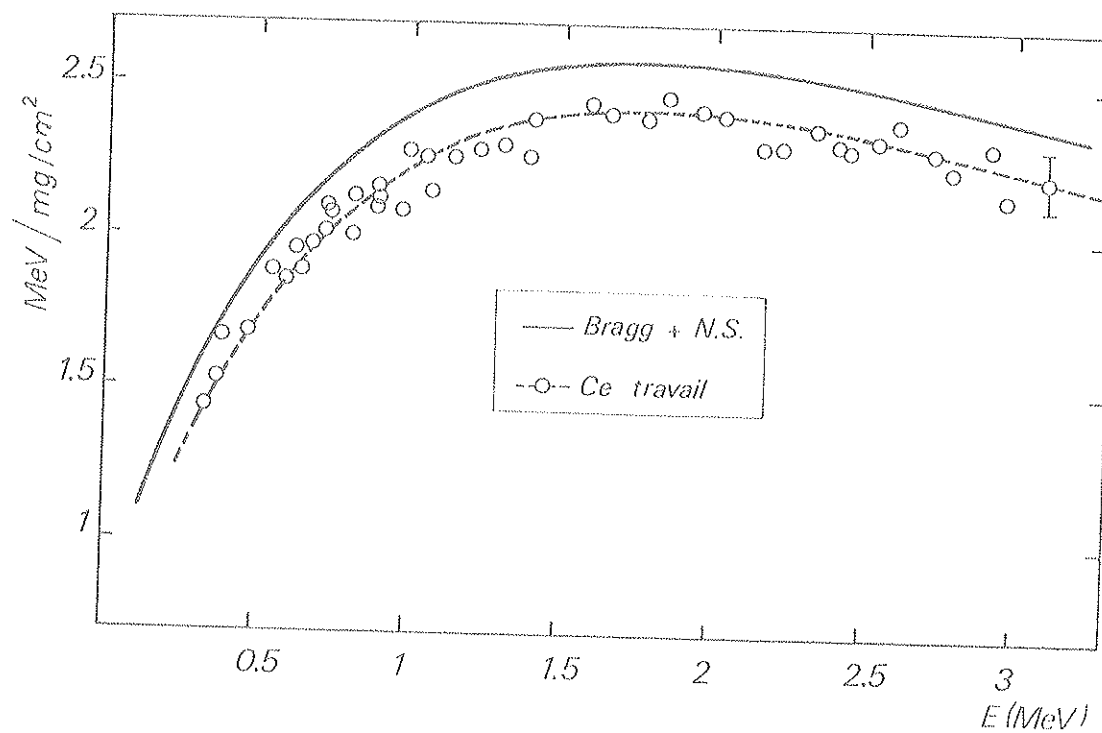


Figure 10: Pouvoir d'arrêt des ions  $^6\text{Li}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de l'énergie.

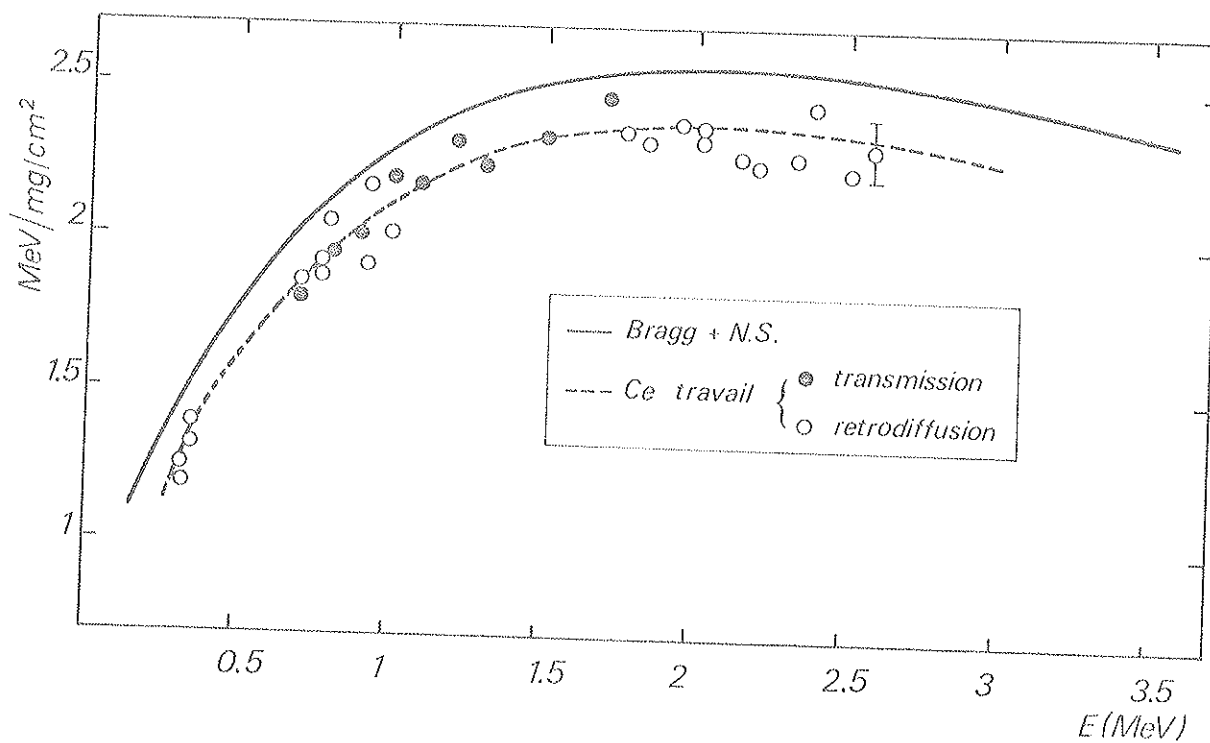


Figure 11: Pouvoir d'arrêt des ions  $^7\text{Li}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de l'énergie.



#### IV. 3. Profondeurs analysables

Nous avons vu au paragraphe III, qu'à toute énergie  $E$  sur un spectre de particules rétrodiffusées est associée une profondeur  $x$  dans la cible par l'intermédiaire du pouvoir d'arrêt des particules.

La profondeur  $x$  est donc d'autant plus grande que le pouvoir d'arrêt de la particule est faible. Dans les domaines d'énergie les plus utilisés (1 à 4 MeV) les particules  $\alpha$ , qui ont un pouvoir d'arrêt inférieur à celui des ions lourds, présentent donc de ce point de vue un grand intérêt. D'autre part dans ce domaine le pouvoir d'arrêt est une fonction décroissante de l'énergie, la profondeur analysable augmente donc pour les énergies incidentes élevées. La profondeur d'analyse pour un élément est variable suivant les différents constituants de l'échantillon. Elle est liée à la sélectivité. En effet si  $\Delta E_j$  est la différence d'énergie entre deux éléments voisins,  $\Delta x_j$  est alors la profondeur analysable du plus lourd.

Dans le cas de nos échantillons d'aluminium industriel, la présence de nombreuses impuretés est la principale limitation. Le nombre important d'éléments ne permet pas pour un grand nombre d'entre eux une étude en profondeur, seule peut-être affirmée leur présence en surface. C'est le cas en particulier du cuivre et des éléments lourds. En fait pour ces derniers la rétrodiffusion ne permet pas une analyse en profondeur de chacun d'eux, mais on peut affirmer que pour l'ensemble de ces éléments les concentrations à cœur sont infimes comparées aux concentrations de surface (figure 2). L'analyse en profondeur du fer est limitée par la présence du calcium, d'autre part l'incertitude sur la présence en profondeur ou non des éléments plus lourds rend l'estimation d'un profil de répartition très imprécise. Par contre l'étude d'éléments dopants peut être très souvent effectuée sur de plus grandes profondeurs car toutes les impuretés déjà citées sont en concentration relativement faibles. Ainsi la répartition du chrome, élément dopant de l'aluminium, n'est limitée que par le signal de la matrice aluminium, les éléments présents plus légers que le chrome étant des contaminations de surface (phosphore - soufre - chlore - calcium) qui se manifestent sur les spectres par des pics fins se superposant au fond continu dû au chrome.

Dans le cadre de notre étude, l'aspect le plus important de l'analyse en profondeur permise par la rétrodiffusion élastique de particules chargées concerne l'étude des couches d'oxydation anodique. Les figures 12 et 13 mettent en évidence la possibilité de tracés de profils d'aluminium et de phosphore, principal élément introduit au cours de l'élaboration des couches. Une comparaison des performances respectives des particules  $\alpha$  de 3,5 MeV et des ions  $^7\text{Li}$  de 1,9 MeV vis-à-vis des profondeurs analysables est présentée dans le tableau 2.

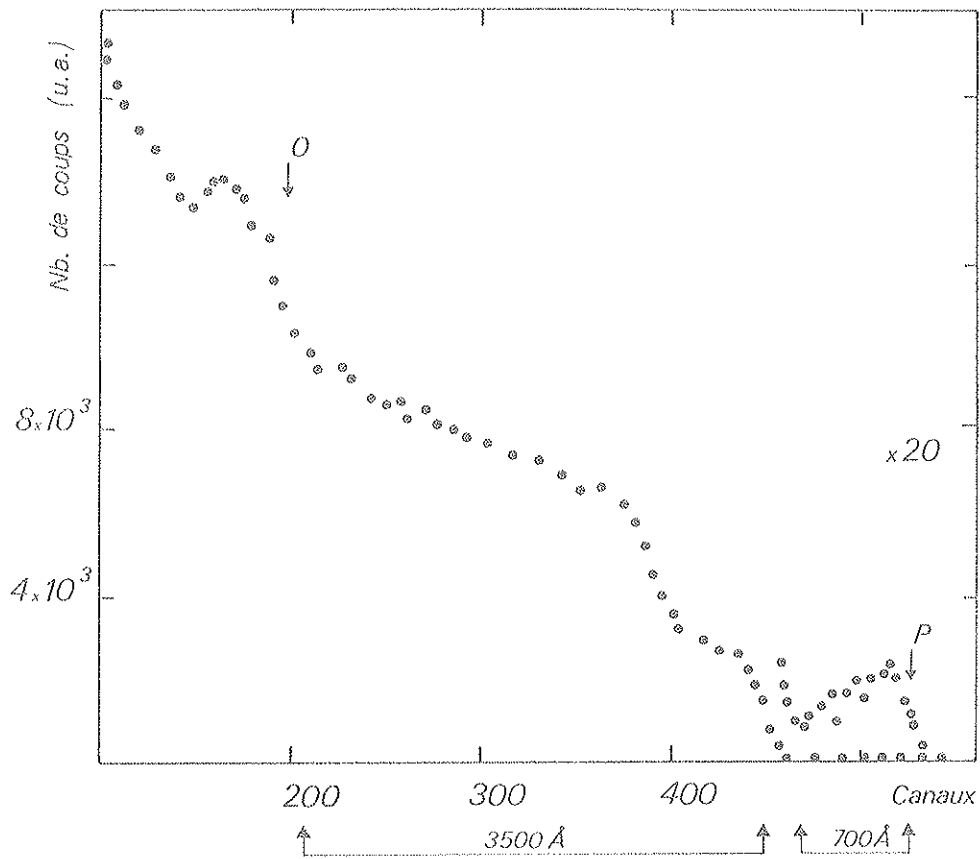


Figure 12 : Spectre de rétrodiffusion élastique à  $160^\circ$  d'ions  $^7\text{Li}$  de 1,9 MeV sur une couche d'alumine formée à 60 V en bain phosphorique

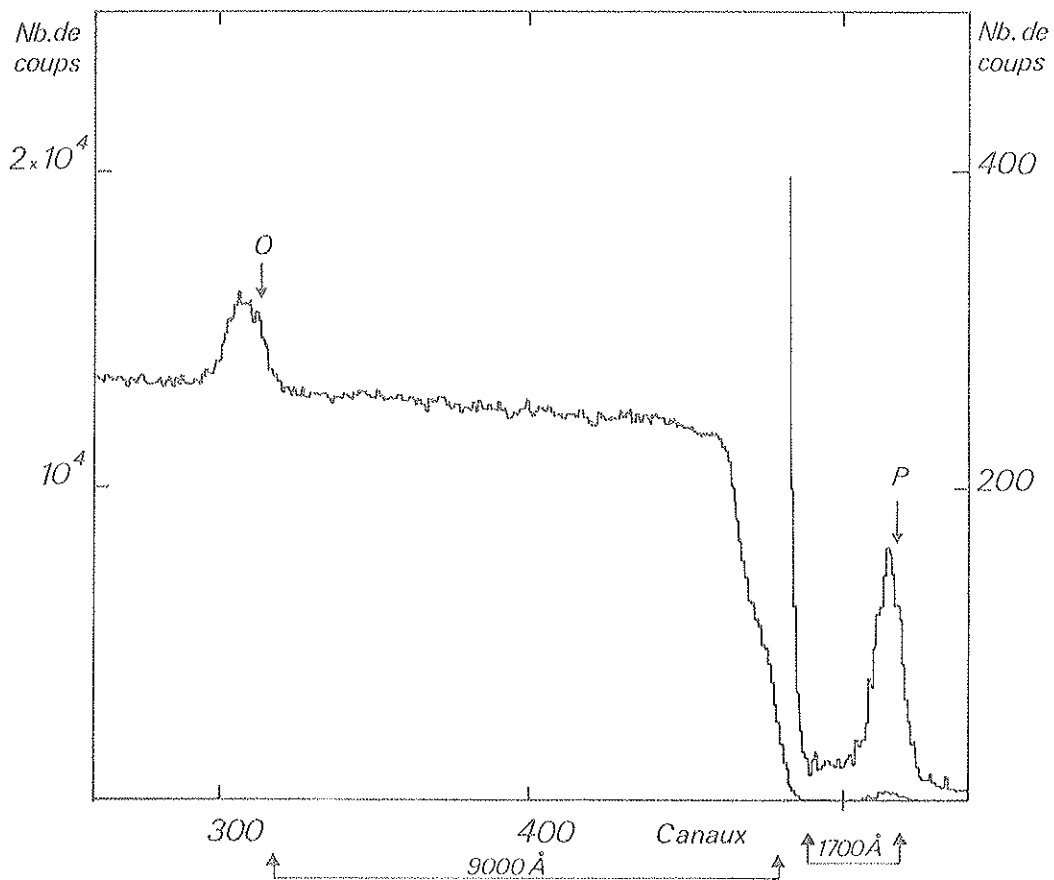


Figure 13 : Spectre de rétrodiffusion élastique à  $160^\circ$  de particules  $\alpha$  de 3,5 MeV sur une couche d'alumine formée à 60 V en bain phosphorique

Tableau 2 : Profondeurs analysables de différents éléments dans l'aluminium par rétrodiffusion de particules alpha et d'ions lithium.

|           | $\alpha$ 3,5 MeV | ${}^7\text{Li}$ 1,9 MeV |
|-----------|------------------|-------------------------|
| fer       | 3500 Å           | 1200 Å                  |
| chrome    | 7000 Å           | 2400 Å                  |
| phosphore | 1700 Å           | 700 Å                   |
| aluminium | 9000 Å           | 3500 Å                  |

## V - RESOLUTION ET STRAGGLING

La résolution énergétique totale du système d'analyse est fonction de la qualité du détecteur, de la distribution énergétique du faisceau incident et du "stragglings" dû à la cible. Les effets de la distribution énergétique du faisceau incident et de la réponse du détecteur sont généralement étudiés ensemble, ils constituent la fonction de résolution du système ou fonction de détection. A la résolution énergétique est associée, par l'intermédiaire du pouvoir d'arrêt, la résolution en profondeur.

### V.1. - Résolution énergétique d'un détecteur à barrière de surface.

La dispersion énergétique du faisceau incident sur le Van de Graff utilisé n'excède pas généralement les 1/1000 ème de l'énergie nominale du faisceau. La fonction de résolution du système de détection (faisceau incident + chaîne de détection) est habituellement de 15 à 20 KeV. Le refroidissement du détecteur permet un gain de 30 à 40 %.

Si la résolution des détecteurs à barrière de surface peut être considérée comme indépendante de l'énergie incidente pour les particules légères (protons et particules alpha), elle est par contre une fonction croissante de l'énergie pour les ions plus lourds. Les principales causes de la dégradation de la résolution avec les ions lourds semblent être le stragglings de la perte d'énergie dans la couche morte d'entrée du détecteur, l'élargissement dû à une collection incomplète des charges et le stragglings de la perte d'énergie due aux collisions nucléaires lors du passage des ions dans le détecteur. Les variations de la résolution énergétique des détecteurs au silicium ont été déterminées expérimentalement par plusieurs auteurs. Des courbes de résolution énergétique sont données par BERGSTROM et al. <sup>(45)</sup> pour les ions  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{20}\text{Ne}$ ,  ${}^{40}\text{Ar}$ ,  ${}^{84}\text{Kr}$  et des énergies inférieures à 4 MeV, par PETERSSON et al. <sup>(1)</sup> pour  ${}^{16}\text{O}$  de 4 à 20 MeV. AMSEL et al. <sup>(46)</sup> ont récemment montré que pour des domaines d'énergie inférieurs à 2 MeV, les résolutions énergétiques pour  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  et  ${}^{16}\text{O}$  sont des fonctions linéaires de  $E^{1/3}$ .

Au cours de notre étude de rétrodiffusion d'ions lithium, nous avons déterminé expérimentalement l'évolution de la résolution en fonction de l'énergie de ces ions. La figure 14 montre que pour la gamme d'énergie des particules détectées (250 KeV - 2 MeV), cette résolution n'excède pas 25 KeV. Ces points expérimentaux ont été obtenus en rétrodiffusion à 160° avec des dépôts minces d'or ( $\sim 50 \text{ Å}$ ) sur substrat de carbone vitreux.

#### V. 2. - Résolution en profondeur

Tout comme l'épaisseur maximale analysable, la résolution en profondeur est définie par les relations (1) et (2) du paragraphe III. Elle constitue l'intervalle minimal sur lequel une concentration  $C(x)$  peut être déterminée, c'est-à-dire le pas de l'analyse en profondeur. Elle est définie en surface par la relation (2)

$$R_x = \frac{R(\text{détecteur})}{[S]_{E_0}}$$

où  $R(\text{détecteur})$  est la résolution énergétique du système de détection.

La résolution en profondeur dépend de la nature de la particule incidente et de son énergie par l'intermédiaire de la résolution énergétique et des pouvoirs d'arrêt. Il apparaît donc intéressant de comparer les performances des différentes particules dans différents milieux. Nous avons choisi les particules utilisées dans ce travail (particules alpha et ions lithium) et les ions carbone pour les éléments aluminium et oxygène dans l'alumine et pour l'or dans une matrice d'or. Les ions carbone constituent un exemple de rétrodiffusion d'ions lourds, le choix de l'or illustre l'application particulièrement favorable de la rétrodiffusion à l'analyse d'éléments lourds. Les courbes de la figure 15 établissent une comparaison des différentes valeurs obtenues. En règle générale, les ions lithium sont les plus performants, la résolution en profondeur pour les particules alpha étant meilleure que pour les ions carbone. Compte tenu de la valeur pratiquement constante du pouvoir d'arrêt des ions lithium, la résolution en profondeur reste optimale sur pratiquement tout ce domaine d'énergie. On peut remarquer que pour les ions carbone, l'effet du pouvoir d'arrêt élevé favorable à la résolution en profondeur, est amoindri par l'augmentation rapide de la résolution énergétique en fonction de l'énergie.

L'expression la plus générale de la résolution en profondeur, c'est-à-dire celle donnant le pas d'analyse à toute profondeur  $x$  dans l'échantillon, est obtenue à partir de la résolution énergétique  $\Delta E$  prenant en compte le straggling. L'étude du straggling qui constitue le paragraphe suivant et nos résultats expérimentaux pour les ions lithium montrent que cet effet est relativement peu important pour les épaisseurs d'alumine qui nous intéressent (inférieures à  $1000 \text{ Å}$ ). Par conséquent les valeurs données sur la figure 13 en fonction de l'énergie des particules, restent valables sur toute l'épaisseur des couches d'alumine étudiées.

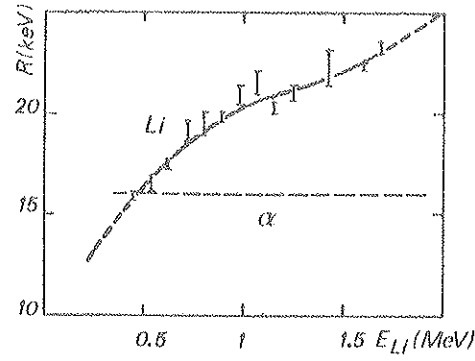


Figure 14 : Evolution de la résolution du détecteur en fonction de l'énergie de l'ion  $Li^+$  détecté

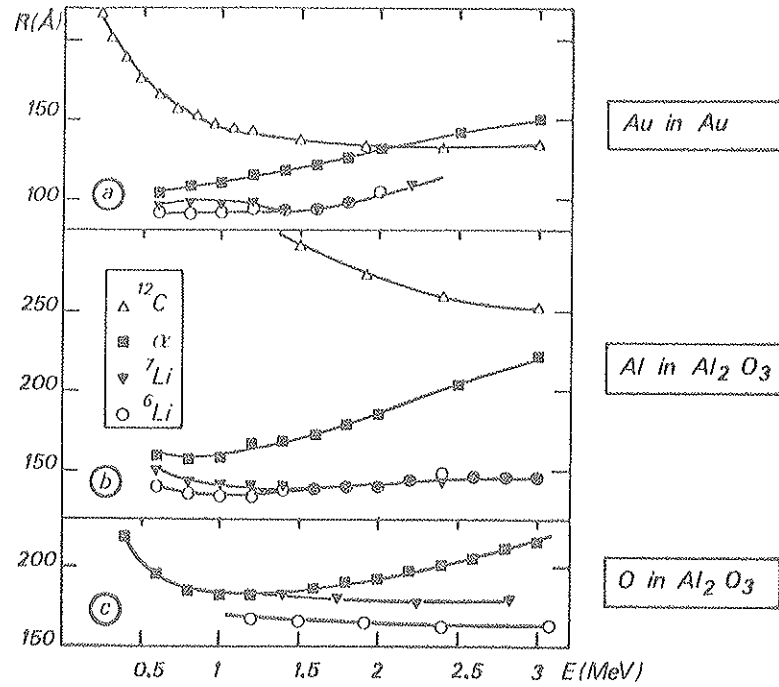


Figure 15 : Evolution de la résolution en profondeur en fonction de l'énergie

(a) Au dans Au

(b) Al dans  $Al_2O_3$

(c) O dans  $Al_2O_3$

Les résolutions des détecteurs sont prises à 17 keV pour les  $\alpha$ , sur la courbe de la figure 14 pour Li et d'après <sup>(45)</sup> pour  $^{12}C$ .

### V. 3. - Dispersion énergétique due aux pertes d'énergie, ou "straggling"

#### V. 3. a. - Rappels théoriques

La perte d'énergie des particules chargées dans la matière est un processus statistique ; cette fluctuation, qui se traduit par un élargissement de la distribution énergétique des particules, constitue le straggling énergétique. Il existe diverses théories pour décrire ce phénomène.

La forme la plus simple est donnée par la théorie de BOHR <sup>(47)</sup>. La distribution énergétique est considérée comme une fonction de GAUSS dont la variance est :

$$\Omega_B^2 = 4 \pi e^4 Z_1^2 N Z_2 \Delta x$$

et la largeur à mi-hauteur :

$$\ell = 2,35 \Omega_B \quad \text{soit } \ell_{\text{KeV}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{Z_1^2 N Z_2 \Delta x}$$

$Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques du projectile et de la cible.

$N$  est le nombre d'atomes cibles par  $\text{cm}^3$

$\Delta x$  est l'épaisseur de la cible en cm.

Cette théorie suppose que la perte d'énergie totale est très supérieure à l'énergie maximale transférée à chaque électron de la cible et que la vitesse du projectile est beaucoup plus grande que la vitesse orbitale dans la cible.

$$v > 2 Z_1 v_0$$

La théorie de LINDHARD et SCHARFF <sup>(48)</sup> donne l'expression du straggling dans un domaine de plus basse énergie :

$$\Omega_{LS}^2 = \Omega_B^2 \quad \text{pour } w = \frac{v^2}{v_0^2 Z_2} \geq 3$$

$$\Omega_{LS}^2 = \Omega_B^2 \frac{L(w)}{2} \quad \text{pour } w = \frac{v^2}{v_0^2 Z_2} \leq 3$$

$L(w)$  est donné par le pouvoir d'arrêt

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4 \pi Z_1^2 e^4}{m v^2} N Z_2 L(w)$$

ou encore de façon approchée :

$$L(w) = 1.36 w^{1/2} - 0.016 w^{3/2}$$

La limite de validité de la théorie de BOHR ( $w = 3$ ) conduit pour les ions lithium à des énergies supérieures à 6 MeV dans l'aluminium. Quand  $w < 3$ , le terme en  $w^{1/2}$  est prépondérant dans l'expression de  $L(w)$ , on est alors dans un domaine où le pouvoir d'arrêt varie en  $v^{-1}$ .

Pour des énergies très faibles, la vitesse moyenne des électrons est donnée par  $v_0 Z_1^{2/3}$ . Quand la vitesse incidente est inférieure à la vitesse moyenne des électrons ( $v < v_0 Z_1^{2/3}$ ), le straggling est décrit par la théorie de FIRSOV<sup>(16)</sup> utilisant un modèle de THOMAS -FERMI de l'atome.

$$\Omega_F^2 = 8 N_A \times (Z_1 + Z_2)^{8/3} 10^{-15} \left(\frac{v}{v_0}\right)^2 \text{ eV}^2 \text{ cm}^2/\text{atome}$$

Le straggling, tout comme le pouvoir d'arrêt, dû aux collisions électroniques est proportionnel à la vitesse. Ce modèle est applicable aux ions lithium d'énergie inférieure à 750 KeV.

Pour les vitesses intermédiaires ( $v_0 Z_1^{2/3} < v < 2 v_0 Z_1^{2/3}$  soit  $700 \text{ KeV} < E < 2 \text{ MeV}$  pour les ions  ${}^7\text{Li}$ ) aucune description de la pénétration des particules dans la matière ne peut être faite. Dans ce domaine de maximum des pouvoirs d'arrêt, les déterminations de straggling sont plus rares.

### V. 3. b. - Données récentes et résultats expérimentaux

A partir du formalisme donné par BONDERUP et HVELPLUND<sup>(49)</sup> et d'un modèle atomique HARTREE-FOCH-SLATER, CHU et MAYER<sup>(50)</sup> ont calculé le straggling énergétique des protons et des particules alpha pour des énergies inférieures à 4 MeV. Ce calcul donne le straggling en fonction de l'énergie pour plusieurs milieux solides, les résultats sont inférieurs aux valeurs prédites par la théorie de BOHR. Dans ce domaine d'énergie et pour des protons, les écarts entre résultats expérimentaux et théories sont peu importants, par contre pour les particules plus lourdes les désaccords sont plus fréquents. HARRIS et NICOLET<sup>(51 - 52)</sup> ont montré que pour des particules alpha d'énergie inférieure à 2 MeV, la théorie de BOHR surestime le straggling dans les éléments lourds Pt et Au de 40 %, par contre elle sousestime le straggling dans Al de 30 %, seules les mesures dans Ni sont en bon accord. Les résultats dans l'aluminium ont été confirmés par L'HOIR<sup>(30)</sup> pour l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour des énergies supérieures à 1,5 MeV le straggling atteint une valeur constante légèrement plus élevée ( $\sim 10$  %) que la valeur prédite par la théorie de BOHR. Nous n'avons pas déterminé expérimentalement le straggling des particules alpha, par contre nous l'avons étudié pour les ions lithium pour lesquels aucun résultat expérimental n'est fourni par la littérature.

Les techniques expérimentales de détermination des pouvoirs d'arrêt, permettent pour la plupart de déterminer le straggling, c'est le cas en particulier de la transmission et la rétrodiffusion sur des couches minces. Nos expériences en transmission et en rétrodiffusion pour mesurer les pouvoirs d'arrêt des ions lithium, nous ont donc fourni également des mesures directes du straggling par l'évaluation de l'élargissement du pic d'or. La figure 16 illustre les résultats obtenus en rétrodiffusion pour une couche de  $36,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , soit compte tenu de l'aller et du retour des particules, une épaisseur totale de  $76 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  correspondant pratiquement aux couches anodiques les plus épaisses que nous ayons étudiées. Ces résultats sont cependant entachés d'une grande imprécision et ne sont indicatifs que de l'ordre de grandeur de l'élargissement de la résolution dû au straggling. En effet dans les mesures de straggling intervient fortement la qualité des couches. Si on peut s'attendre à peu d'interaction en Au et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(51)</sup>, par contre l'uniformité latérale, la définition de l'interface Au-substrat de C, peuvent conduire à des erreurs dans les mesures. On peut cependant noter que pour de telles épaisseurs l'élargissement de la résolution dû au straggling n'excède pas 20 % de la résolution en surface.

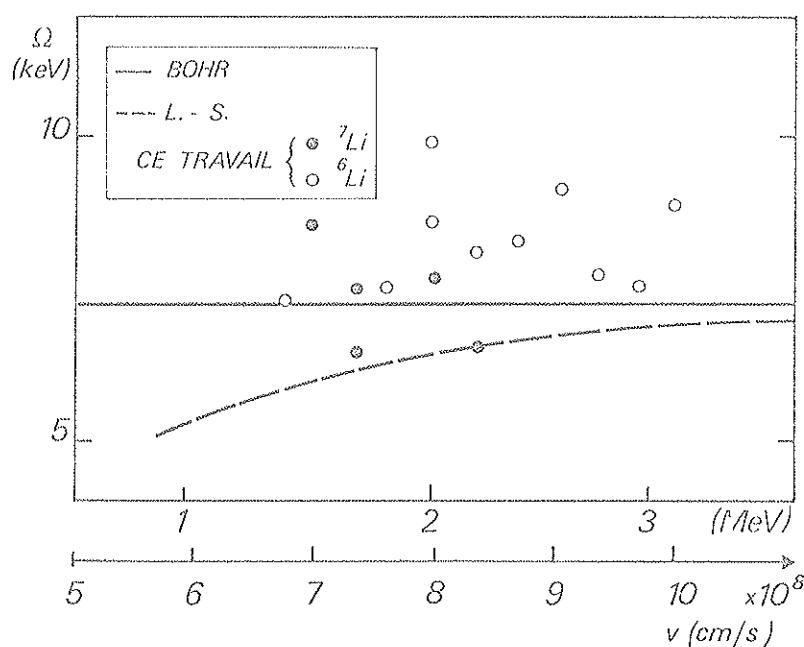


Figure 16 : Straggling des ions  $^7\text{Li}$  et  $^6\text{Li}$  après la traversée de  $76 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .





## CHAPITRE II

### EXCITATION ATOMIQUE PAR PARTICULES CHARGÉES

La rétrodiffusion élastique a révélé la présence de nombreuses impuretés dans nos échantillons d'aluminium, sans toutefois parvenir à les identifier toutes. L'excitation atomique par particules chargées constitue, vis-à-vis de l'identification des éléments, la méthode analytique tout à fait complémentaire de la rétrodiffusion élastique. Après un rappel bibliographique des caractéristiques de cette méthode, nous présenterons les informations essentielles qu'elle a fournies dans l'étude de l'aluminium.

#### I - CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSE PAR EMISSION X INDUITE PAR PARTICULES CHARGÉES.

##### I.1 - Sections efficaces.

##### I.1.a - Particules légères.

Différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer la section efficace d'ionisation d'un atome par particules chargées légères. MERZBACHER et LEWIS<sup>(61)</sup> ont employé un traitement de mécanique quantique de l'ionisation des couches profondes par protons et particules  $\alpha$  à partir de l'approximation de Born en onde plane (modèle PWBA). Pour des énergies élevées cette approche traduit de façon quantitative la dépendance des sections efficaces d'ionisation avec l'énergie de la particule. Dans les domaines de plus basses énergies, il est nécessaire d'introduire des corrections pour l'énergie de liaison des électrons de l'atome cible et pour la déflexion coulombienne de la particule, afin d'améliorer la description quantitative du processus<sup>(62)</sup>.

Dans le modèle de l'impulsion binaire (BEA) décrit par GARCIA<sup>(63)</sup>, l'interaction est décrite comme un échange d'énergie direct entre l'électron considéré comme libre et l'ion incident, le rôle du noyau cible étant uniquement de donner à l'électron une distribution de quantité de mouvement. Ce modèle prend également en compte la déflexion de la particule et donne un bon accord avec les résultats expérimentaux.

RUTLEDGE et WATSON<sup>(64)</sup> ont publié un ensemble de tous les résultats expérimentaux obtenus jusqu'en 1973, avec des protons d'énergie de l'ordre du MeV. Les références des travaux plus récents avec p,  $\alpha$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^{16}\text{O}$  sont données par JOHANSSON et al.<sup>(65)</sup> Les résultats des deux modèles d'interaction peuvent s'exprimer à l'aide de courbes universelles donnant  $u_i \sigma$  ( $v = K$  ou  $L$ ) en fonction de  $E/\lambda u_i$ , où  $u_i$  est l'énergie de liaison de l'électron,  $E$  l'énergie de la particule,  $\sigma$  la section efficace d'ionisation et  $\lambda$  le rapport  $\frac{m_p}{m_e}$ .

La section efficace de production d'une raie  $X, o_p$ , pour une raie d'un spectre est égale à :

$$\sigma_p = \sigma_i \cdot w \cdot k$$

$\sigma_i$  : section efficace d'ionisation de la couche considérée

$w$  : rendement de fluorescence

$k$  : probabilité relative de la transition observée par rapport à toutes les transitions possibles pour remplir la vacance créée.

BAMBYNEK et al.<sup>(66)</sup> ont tabulé les rendements de fluorescence et les coefficients  $k$  de COSTER-KRONIG.

Les principales caractéristiques des sections efficaces d'émission de raies  $X$  par particules chargées sont les suivantes :

- elles passent par un maximum très large quand la vitesse du projectile est pratiquement égale à la vitesse orbitale de l'électron dans la cible. On peut aussi remarquer que pour la plupart des éléments, elles sont constamment croissantes entre 100 keV et 2 MeV.

- malgré une décroissance rapide en fonction du  $Z$  de la cible, elles sont toujours très élevées (de 10 à plusieurs milliers de barns).

- pour des énergies inférieures à 4 MeV, les sections efficaces des protons sont nettement supérieures à celles des particules  $\alpha$  (environ un ordre de grandeur)<sup>(62)</sup>.

#### I.1 b - Ions lourds.

En première approximation, on peut dire que pour des ions de même vitesse, la section efficace de production des  $X$  est proportionnelle à  $Z_1^2$ ,  $Z_1$  étant le numéro atomique du projectile. En réalité, les projectiles de  $Z$  élevés ont des sections efficaces qui dévient assez de cette loi, car ils ne peuvent plus être considérés comme des points chargés et parce qu'ils créent des vacances multiples qui produisent un déplacement en énergie des raies  $X$  et un changement des rendements de fluorescence. Pour des énergies incidentes plus basses, on considère que les systèmes électroniques des deux atomes entrant en collision forment un état moléculaire transitoire dont l'excitation des orbitales augmente de façon significative les sections efficaces, et ceci d'autant plus que les charges du projectile et de la cible sont voisines. Ainsi, il est évident que l'emploi d'ions lourds rend le processus de production de raies  $X$  plus compli-

qué, les valeurs exactes des sections efficaces dépendant de façon plus complexe de l'énergie et de la nature de chacune des particules qui entrent en collision. Leur utilisation, généralement limitée à l'analyse d'éléments trace, est intéressante en particulier lorsque l'ion incident et l'élément à analyser sont de charges voisines.

### 1.2 - Bruit de fond.

Le fond continu des spectres de raies X obtenus par excitation par particules chargées a été étudié en détail par FOLKMANN et al. (67). Plusieurs processus contribuent à l'existence de ce fond continu. La partie à haute énergie du bruit de fond peut être attribuée au "Bremsstrahlung" des particules incidentes. La section efficace de ce processus est une fonction de  $\frac{1}{E} \left( \frac{Z_1}{A_1} - \frac{Z}{A} \right)$ . Pour de nombreuses matrices le rapport  $\frac{Z}{A}$  est près de  $\frac{1}{2}$ , le rendement du Bremsstrahlung du projectile est donc moindre pour les ions lourds et les particules  $\alpha$  que pour les protons. Quand l'énergie du projectile décroît, ce rendement devient de plus en plus important.

Le bruit de fond à basse énergie peut être attribué au "Bremsstrahlung" des électrons secondaires dans la matrice. Sa production est liée à la production des raies X caractéristiques puisque ces deux phénomènes naissent du même processus physique, la création de vacances dans les couches électroniques. Cela entraîne que le rapport des pics X au fond de Bremsstrahlung est le même pour toutes les particules de même vitesse. Compte-tenu de l'anisotropie du Bremsstrahlung et des distributions angulaires des électrons émis, on peut espérer réduire le bruit de fond à basse énergie en choisissant de grands angles de détection. Les résultats expérimentaux de THOMAS (57) confirment l'existence d'un tel phénomène, sans toutefois atteindre les valeurs prédites par la théorie de FOLKMANN (69).

Si l'énergie des particules incidentes est suffisante pour exciter les noyaux de la cible, les raies  $\gamma$  émises et leur diffusion Compton créent un fond continu à haute énergie. Le fond  $\gamma$  dépend beaucoup du dispositif expérimental. FOLKMANN (68) a montré que ce processus est dominant pour des éléments de  $Z > 30$  à des énergies de protons de 3 à 5 MeV, l'énergie devant être la plus faible possible pour minimiser ce bruit. Pour la même vitesse, les énergies élevées des particules  $\alpha$  et ions plus lourds augmentent la section efficace d'émission  $\gamma$ . Ce dernier aspect renforce le choix des protons de 1 à 2 MeV comme particules incidentes.

### 1.3 - Sensibilité.

Une des principales qualités de la méthode est sa haute sensibilité. Nous avons choisi la même définition de base qu'en analyse par rétrodiffusion élastique, c'est-à-dire la concentration minimale détectable qui se traduit par la relation suivante :

$$N_p \geq 2 N_B^{1/2}$$

$N_p$  est le nombre de coups dans le pic

$N_B$  est le nombre de coups du fond sous le pic dans un intervalle de largeur égale à deux fois la largeur à mi-hauteur du pic.

Puisque le bruit de fond dépend de la composition de la matrice, il est impossible de donner une expression générale simple de la sensibilité. Connaissant les sections efficaces de bruit de fond et de production de raies X caractéristiques, on peut calculer la quantité d'un certain élément nécessaire pour satisfaire cette relation, à condition de se fixer des conditions expérimentales d'analyse. La sensibilité dépend de différents paramètres expérimentaux en particulier la résolution  $\Delta E$  du détecteur, l'angle solide de détection, le nombre de particules incidentes et l'épaisseur de la cible.

Les courbes de sensibilité en fonction de  $Z$  passent par une valeur maximale, la position de ce maximum de sensibilité est fonction de l'énergie incidente. On peut par conséquent dans le domaine des énergies disponibles, choisir l'énergie incidente de façon à avoir le maximum de sensibilité pour un élément donné. Avec des protons de 1 à 3 MeV la plus grande sensibilité (meilleur que 0,5 ppm)<sup>(65)</sup> est obtenue pour les éléments de  $Z$  compris entre 20 et 30, ce qui représente précisément une région de grand intérêt pour de nombreuses applications. Pour les éléments plus lourds ( $Z > 40$ ) on utilise généralement les raies L. En utilisant à la fois les raies K et les raies L, dans un échantillon, on peut atteindre de très hautes sensibilités pour un très grand nombre d'éléments. Une étude plus détaillée des limitations de la méthode est faite au chapitre suivant dans le cas d'une cible épaisse d'aluminium.

FOLKMANN et al.<sup>(68)</sup> ont comparé les performances respectives des protons, particules  $\alpha$  et  $^{16}\text{O}$  vis à vis de la sensibilité à des énergies de 3 et 5 MeV/amu. Pour les éléments légers ( $Z < 25$ ) toutes les particules donnent pratiquement la même sensibilité\* par contre pour les éléments plus lourds, les protons améliorent la sensibilité d'environ un facteur  $10^{**}$ . Les résultats de ces auteurs montrent qu'il n'y a aucun avantage à utiliser des projectiles d'énergies élevées et dans ces domaines d'énergie, il n'y a aucun avantage à utiliser des ions plus lourds que les protons.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ANALYSE PAR EMISSION X INDUITE PAR PROTONS

L'excitation atomique par protons nous a permis d'identifier certaines impuretés dans nos échantillons d'aluminium et d'en déterminer les concentrations moyennes en profondeur. Nous nous bornerons dans ce paragraphe à donner les limitations de la méthode liées à l'étude de tels échantillons.

---

\* (400 à 50 ppm pour une énergie de 3 MeV/amu).

\*\* (par exemple 0,5 ppm avec les protons, 6 à 10 ppm avec  $^{16}\text{O}$  et particules  $\alpha$  au maximum de la sensibilité).

## II.1 - Problèmes liés à la détection.

La détection des raies X assurée par un détecteur Si(Li) est responsable de certaines restrictions concernant, en particulier les éléments légers. L'absorption des X dans la fenêtre de Kapton de la chambre d'analyse, dans la fenêtre d'entrée du détecteur et dans la couche d'air entre ces deux fenêtres (épaisseur d'air minimale  $\sim 1$  mm) rend impossible l'analyse des éléments légers. Avec cette configuration de détection classique, le seuil énergétique de détection correspond pratiquement aux raies K de l'aluminium.

Le taux de comptage du système de détection et les phénomènes d'empilement qui en résultent, constituent un autre problème majeur. L'utilisation d'un amplificateur anti-empilement nous a permis de minimiser ces phénomènes. Cependant, pour réduire la durée d'une analyse, nous avons été amenés à utiliser des faisceaux de particules relativement intenses, le rendement de la matrice est alors beaucoup trop élevé vis à vis des performances d'un tel amplificateur. L'ajustement d'un seuil d'amplitude permet alors d'éliminer complètement la participation de la matrice d'aluminium. Dans ce cas, le seuil de détection se situe pour nos spectres, à la raie  $K_{\alpha}$  du calcium (3,630 keV). L'interposition entre la cible et le détecteur d'un absorbant de titane (10  $\mu$ ) dont la discontinuité d'absorption se situe à 4,964 keV, permet alors d'absorber en grande partie le "Bremsstrahlung" des électrons secondaires et d'amoindrir fortement les contributions des éléments majeurs fer et cuivre.

La résolution du système de détection, de l'ordre de 200 eV pour une énergie de 6 keV, est responsable de nombreuses interférences. C'est le cas en particulier, des éléments de transition pour lesquels la raie  $K_{\alpha}$  de l'élément Z n'est pas séparée de la raie  $K_{\beta}$  de l'élément Z - 1. Pour les éléments lourds, les causes d'interférences sont encore plus nombreuses, d'une part les raies L sont dans le même domaine d'énergie que les raies K des éléments plus légers, d'autre part, compte tenu que la résolution est une fonction croissante de l'énergie, elle n'est souvent pas suffisante pour séparer les raies  $L_{\alpha}$  de deux éléments voisins. Seules peuvent être utilisées les raies  $L_{\beta}$  (les raies  $L_{\gamma}$  peu intenses ne sont considérées que dans le cas de concentrations importantes).

La limite supérieure de détection se situe en énergie aux environs de 20 keV, énergie correspondant aux raies K du molybdène, par conséquent tous les éléments tels que  $12 < Z < 42$  sont détectables par leurs raies  $K_{\alpha}$  ou  $K_{\beta}$ . Dans notre cas particulier, les impuretés majeures relativement nombreuses allant jusqu'au gallium ( $Z < 31$ ) rendent impossible la détection de raies L inférieures ou égales à 10,3 keV. Cette limite inférieure de détection des éléments lourds se situe au plomb pour les raies  $L_{\alpha}$  et à l'iridium pour les raies  $L_{\beta}$ . La présence éventuelle dans nos échantillons d'éléments de Z compris entre 43 et 77 ne peut être décelée. Des analyses en sonde ionique ont révélé la présence fréquente de Sb, I, Ag, Ba et Tl. A cette liste d'impuretés non décelables par excitation atomique, il faut ajouter le silicium et le magnésium, impuretés majeures de l'aluminium. La figure 17 montre les limitations de la méthode vis à vis de la détection de certains éléments.

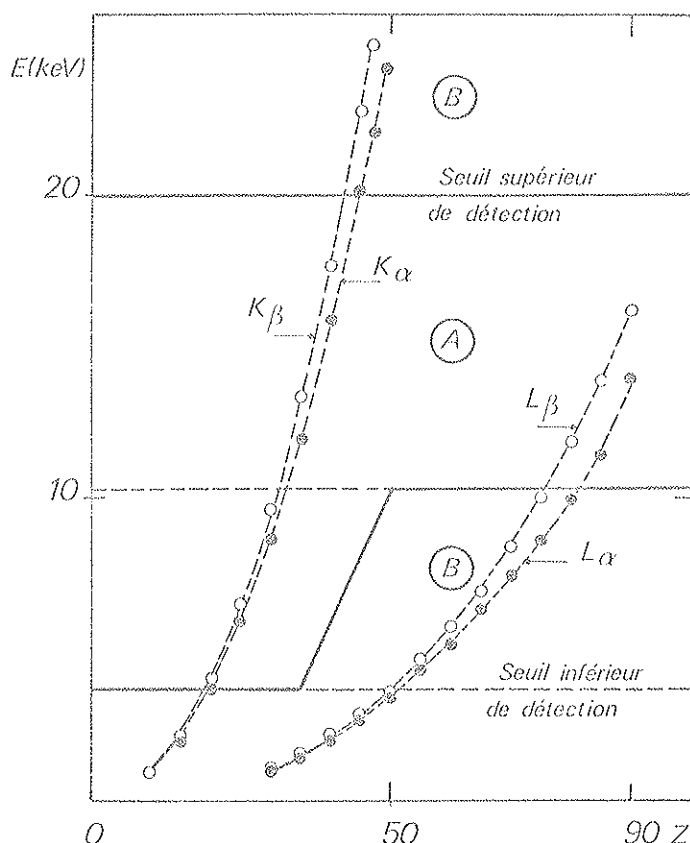


Figure 17 : Mise en évidence pour nos conditions expérimentales des éléments non décelables par excitation atomique :

- (A) : éléments décelables  
(B) : éléments non décelables.

## II.2 - Analyse des cibles épaisses.

### II.2.a - Bruit de fond.

Les problèmes de détection (forts taux de comptage et empilement des impulsions) sont particulièrement importants dans le cas de cibles épaisses où les profondeurs analysées peuvent atteindre plusieurs microns et par conséquent le rendement de la matrice être très élevé. L'analyse de telles cibles nécessite pratiquement toujours l'emploi d'absorbants. Les sections efficaces de production de raies X et de "Bremsstrahlung" des électrons décroissent avec l'énergie des protons, le rapport d'un pic au fond dû aux électrons secondaires est donc pratiquement le même que pour une cible mince. Par contre, les sections efficaces de "Bremsstrahlung" des protons incidents sont inversement proportionnelles à l'énergie, cette contribution au bruit de fond devient donc particulièrement importante dans l'analyse des cibles très épaisses où les protons sont complètement stoppés dans l'échantillon.

### II.2.b - Épaisseurs analysées.

L'échantillon lui-même affecte les résultats de l'analyse quantitative de deux façons. D'une part, le ralentissement des protons incidents provoque une variation des sections efficaces de production de raies X à l'intérieur de la cible, d'autre part, les raies X émises

sont diversement absorbées dans le matériau. Pour une cible épaisse d'aluminium et des protons incidents de 1.9 MeV, nous avons calculé l'intensité du rayonnement X détecté pour chaque impureté en fonction de la profondeur d'émission. Ce calcul, qui prend en compte à la fois les variations de la section efficace de production et l'absorption du rayonnement émis, permet de déterminer l'épaisseur de matière correspondant à 90% de l'intensité émise.

Les variations des sections efficaces de production de raies X pour des protons de 0 à 2 MeV ont été tabulées par de nombreux auteurs. Les différentes tables sont en bon accord entre elles et avec les valeurs expérimentales<sup>(70)</sup>. Les valeurs que nous avons utilisées ont été déduites de la fonction universelle tabulée par BASBAS et al.<sup>(62)</sup> à partir du modèle PWBA "corrigé". Dans le domaine d'énergie considéré, la section efficace décroît pratiquement linéairement avec l'énergie, nous avons donc assimilé ses variations à une droite décroissante jusqu'à une énergie extrapolée  $E_s$ , que nous appellerons l'énergie-seuil de la réaction ( $E_s = 800$  keV pour la raie  $\text{Fe } K_\alpha$ ,  $E_s = 640$  keV pour  $\text{Pb } L_\beta$ ) (Figure 18).

L'énergie des protons incidents en fonction de la profondeur  $x$  atteinte dans l'échantillon a été déterminée à partir du pouvoir d'arrêt dans l'aluminium donné par les tables de WILLIAMSON et BOUJOT<sup>(20)</sup>. Elle décroît pratiquement linéairement avec l'épaisseur  $x$  (Figure 19).

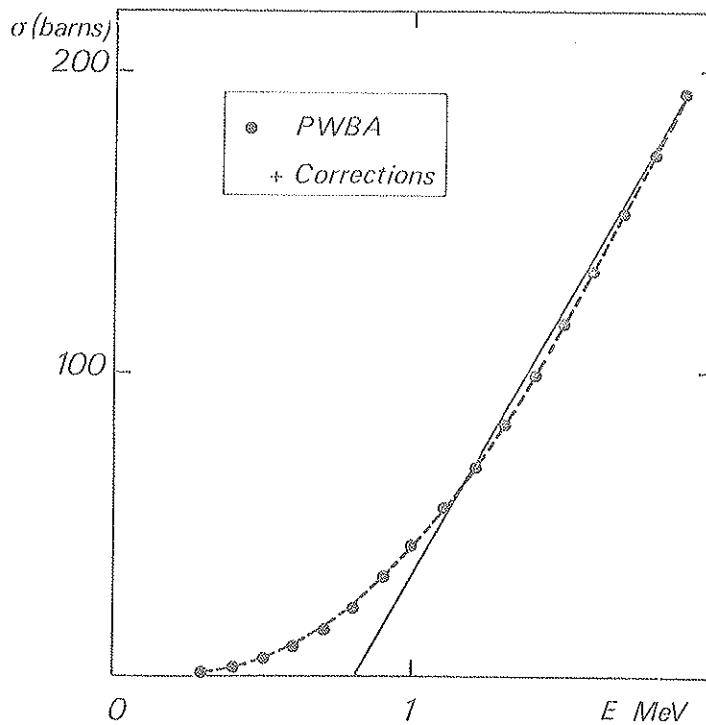


Figure 18 : Variation de la section efficace de production de la raie  $K_\alpha$  du fer en fonction de l'énergie des protons.



Des fonctions  $\sigma = f(E)$  et  $E = f(x)$ , on peut déduire la fonction  $\sigma = f(x)$  qui est représentée sur la figure 20 pour la raie  $\text{FeK}_{\alpha}$ . Cette fonction peut être assimilée à une droite décroissante jusqu'à la profondeur  $x_s$  correspondant à l'énergie seuil  $E_s$  de la réaction.

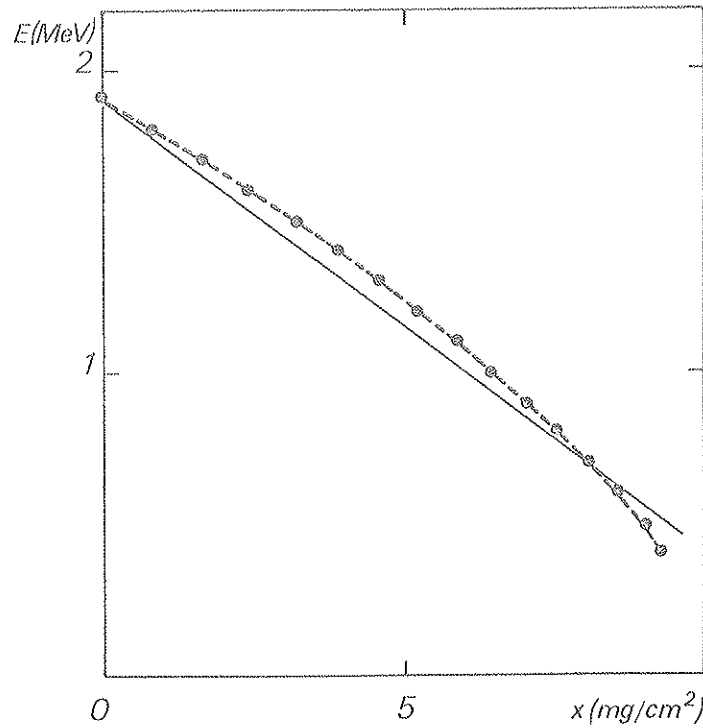


Figure 19 : Variation de l'énergie des protons en fonction de l'épaisseur  $x$  d'aluminium traversée d'après les tables de WILLIAMSON et BOUJOT.

$$\sigma(x) = \sigma_0 \left(1 - \frac{x}{x_s}\right)$$

$\sigma_0$  est la section efficace en surface à l'énergie  $E_0$ .

L'intensité émise normalement à la surface par une épaisseur  $x$  de la cible et pour une raie déterminée d'un élément donné est :

$$I(x) = C \int_0^x n(x) \sigma(x) e^{-\mu x} dx$$

$\mu$  : coefficient d'absorption du milieu

$C$  : constante incluant l'angle solide et l'efficacité de détection

$n(x)$  : concentration de l'impureté à la profondeur  $x$ . Nous la considérons constante sur l'épaisseur  $x$ .

$$I(x) = C n \sigma_0 \int_0^x \left( -\frac{x}{x_s} + 1 \right) e^{-\mu x} dx$$

L'intensité en fonction de l'épaisseur ne dépend donc que de  $I'(x)$  :

$$I'(x) = \int_0^x \left( -\frac{x}{x_s} + 1 \right) e^{-\mu x} dx$$

$$I'(x) = \frac{1}{\mu} \left[ e^{-\mu x} \left( -\frac{x}{x_s} + \frac{1}{\mu x_s} - 1 \right) - \frac{1}{\mu x_s} + 1 \right]$$

Les variations de la fonction  $I'(x)$  en fonction de  $x$  sont représentées sur la figure 21 pour la raie  $K_\alpha$  du fer. Dans notre configuration expérimentale, c'est-à-dire cible inclinée à  $45^\circ$  et détection à  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident, le trajet dans la cible des protons incidents et celui du rayonnement émis sont identiques. Compte-tenu de l'inclinaison de la cible à  $45^\circ$ , l'épaisseur réelle analysée est  $(x \cdot \cos 45^\circ)$ . Cette courbe nous permet de déterminer l'épaisseur d'échantillon responsable de 90% de l'intensité maximale que nous appellerons épaisseur analysée. Dans le cas du fer cette épaisseur est de  $3,75 \text{ mg/cm}^2$  soit  $13,9 \mu$  d'aluminium. Nous avons également calculé la variation du rendement d'émission quand on néglige l'absorption dans la cible. La similitude entre les deux courbes montre que les raies X des impuretés majeures de l'aluminium sont relativement peu absorbées. Le fait de négliger l'absorption entraîne une erreur de 10% sur la détermination de l'épaisseur analysée. Ceci s'explique aisément par le fait que les raies fortement absorbées sont celles qui sont émises aux plus grandes profondeurs, là où justement les sections efficaces sont les plus faibles. Sur le tableau 2 sont rassemblées les épaisseurs  $x'$  responsables de 90% du rendement pour les différents éléments dosés par cette méthode.

| raie X détectée      | Fe $K_\alpha$ | Cu $K_\alpha$ | Zn $K_\alpha$ | Pb $L_\beta$ |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| $x' \text{ mg/cm}^2$ | 3.75          | 3.71          | 3.68          | 4.24         |
| $x' \mu$             | 13.9          | 13.7          | 13.6          | 15.7         |

Tableau 3 : Epaisseur  $x'$  d'aluminium contribuant à 90% de l'émission pour différents éléments, dans les conditions expérimentales  $E_p = 1,9 \text{ MeV}$ .

Nous avons considéré jusqu'ici que la concentration des impuretés était constante sur toute l'épaisseur analysée, or certaines impuretés dans nos échantillons recuits, en particulier fer et plomb, présentent en surface des concentrations très supérieures aux concentrations à coeur. Nous avons vérifié qu'un tel phénomène a très peu d'incidence sur l'intensité du rayonnement émis. Dans le cas du plomb, la concentration dans les 200 premiers Angströms (soit  $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ ) est environ 150 fois plus grande que la concentration en profondeur. Si on trace une courbe d'intensité analogue à celle de la figure 21, à la profondeur  $x$  égale à  $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$  l'intensité est 150 fois supérieure à l'intensité portée sur la figure 21.

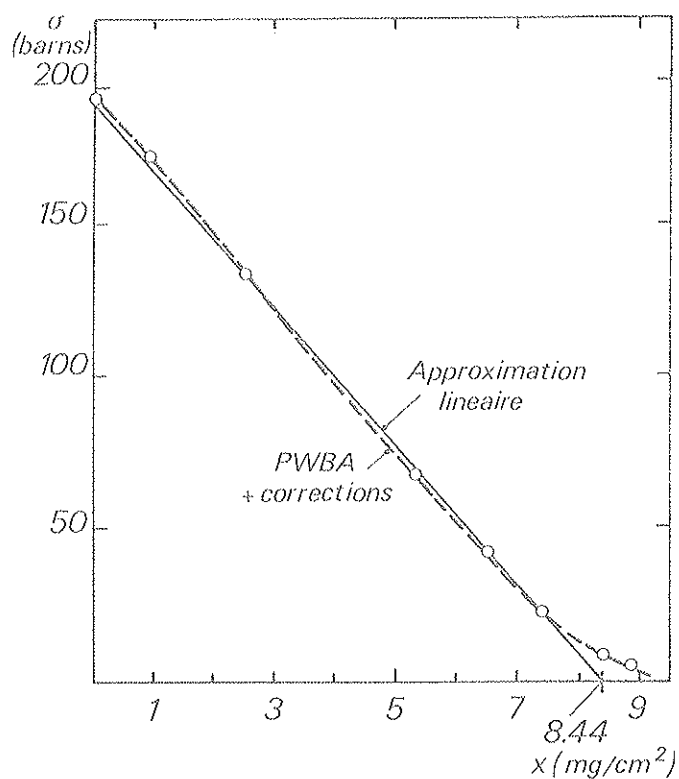


Figure 20 : Variation de la section efficace de production de la raie  $K_{\alpha}$  du fer en fonction de la profondeur  $x$  dans l'aluminium.

$$I' (5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2) = 5,18 \cdot 10^{-6} \times 150 = 0,78 \cdot 10^{-3}$$

Si on ajoute cette contribution de surface à la contribution totale de l'échantillon, on obtient 18% de variation sur le rendement, la concentration moyenne en plomb de 10 ppm passe à 11,8 ppm variation inférieure à la précision expérimentale. Les phénomènes de ségrégation ont donc peu d'incidence sur les résultats de nos analyses, l'approximation de la concentration constante est donc valable pour la détermination des concentrations moyennes en profondeur et des épaisseurs analysées.

## II. 2. c - Analyse quantitative et sensibilité.

L'analyse quantitative de nos échantillons est effectuée par comparaison avec une cible étalon. Il s'agit d'un étalon d'aluminium fourni par le Centre de Recherche de Voreppe, les concentrations des différents éléments sont rassemblés dans le tableau 4.

|                      | Fe   | Cu   | Zn   | Mn   | Pb   | Ti  |
|----------------------|------|------|------|------|------|-----|
| Concentration en ppm | 9400 | 1700 | 2000 | 1400 | 1200 | 700 |

Tableau 4 : Concentrations des différents éléments de l'étalon.

L'utilisation en tant qu'étalon d'un matériau de composition voisine de celle des échantillons présente un grand intérêt, car les pouvoirs d'arrêt des protons, les sections efficaces d'ionisation et les corrections d'absorption sont les mêmes. Pour des conditions d'irradiation identiques, les intensités des raies X sont directement comparables entre elles. Les figures 22 et 23 représentent les spectres de l'étalon et d'un échantillon obtenus avec un absorbant de titane de  $10\ \mu$  devant le détecteur. Les teneurs de l'échantillon déduites de ces spectres sont les suivantes : fer 25 ppm, cuivre 65 ppm, zinc 10 ppm, plomb 5 ppm.

A partir de ces mêmes spectres nous avons calculé la limite de sensibilité de la méthode, à partir du critère défini précédemment. Les valeurs pour les différentes impuretés sont rassemblées dans le tableau 5.

| concentrations            | Mn | Fe  | Cu  | Zn | Pb |
|---------------------------|----|-----|-----|----|----|
| à partir de l'étalon      | 16 | 9   | 6   | 9  | 14 |
| à partir de l'échantillon |    | 0.5 | 0.4 |    | 3  |

Tableau 5 : Concentrations minimales détectables en ppm pour différentes impuretés de l'aluminium.

Bien que les raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du titane soient importantes sur le spectre de l'étalon, la concentration minimale détectable de titane n'a pas été déterminée. L'excitation secondaire de l'absorbant par le rayonnement provenant de la cible n'est pas négligeable et le signal du titane ne peut pas être attribué aux 700 ppm de l'étalon. Les valeurs plus élevées obtenues avec l'étalon s'expliquent par le fait que les éléments nombreux à des teneurs importantes induisent un bruit de fond élevé. Le fond est, par exemple, 8 fois plus élevé dans l'étalon que dans l'échantillon au niveau de la raie  $L_{\beta}$  du plomb. On peut noter également que les teneurs en plomb de 5 ppm rencontrées sur plusieurs de nos échantillons constituent pratiquement la concentration minimale détectable par cette méthode. Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs théoriques de FOLKMANN<sup>(69)</sup> qui fixent la concentration minimale à 1 ppm pour les éléments de Z voisin de 30 et avec ceux de JOHANSSON<sup>(65)</sup> qui donnent des valeurs inférieures à 0,5 ppm pour ces mêmes éléments et 2 à 4 ppm pour le plomb.

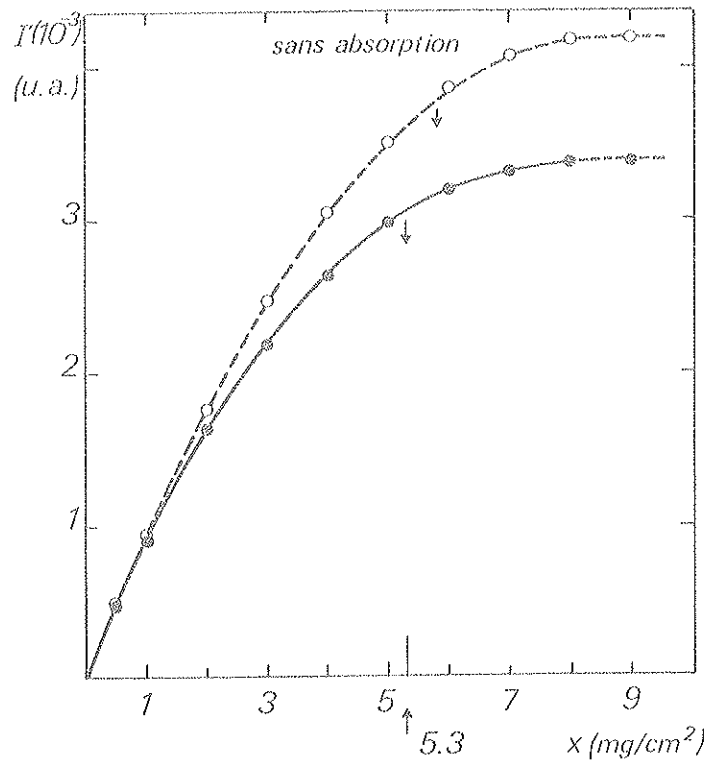


Figure 21 : Variation du rendement d'émission de la raie  $K_{\alpha}$  du fer en fonction de la profondeur  $x$  dans l'aluminium.

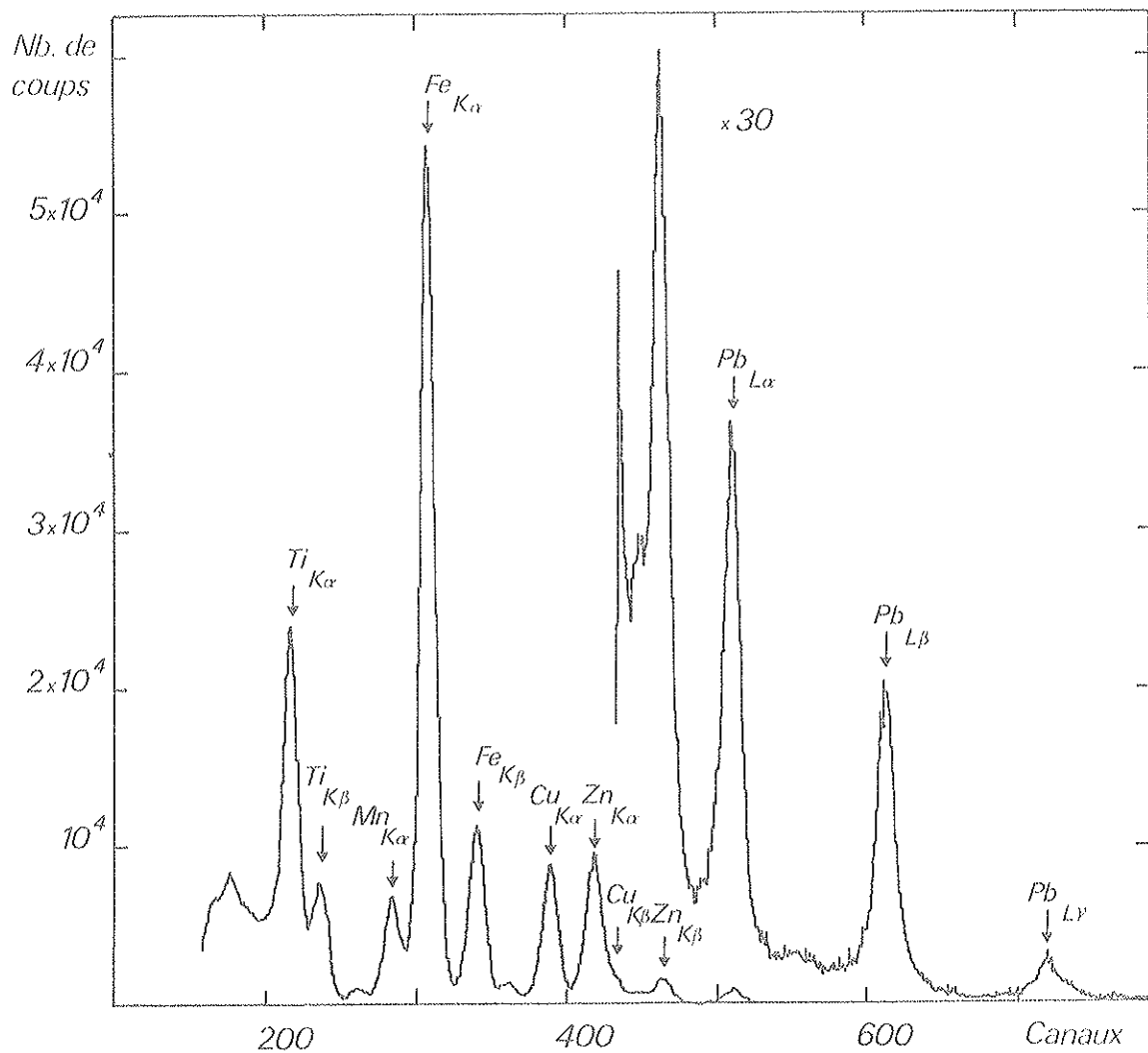


Figure 22 : Spectre caractéristique de l'étalon d'aluminium.

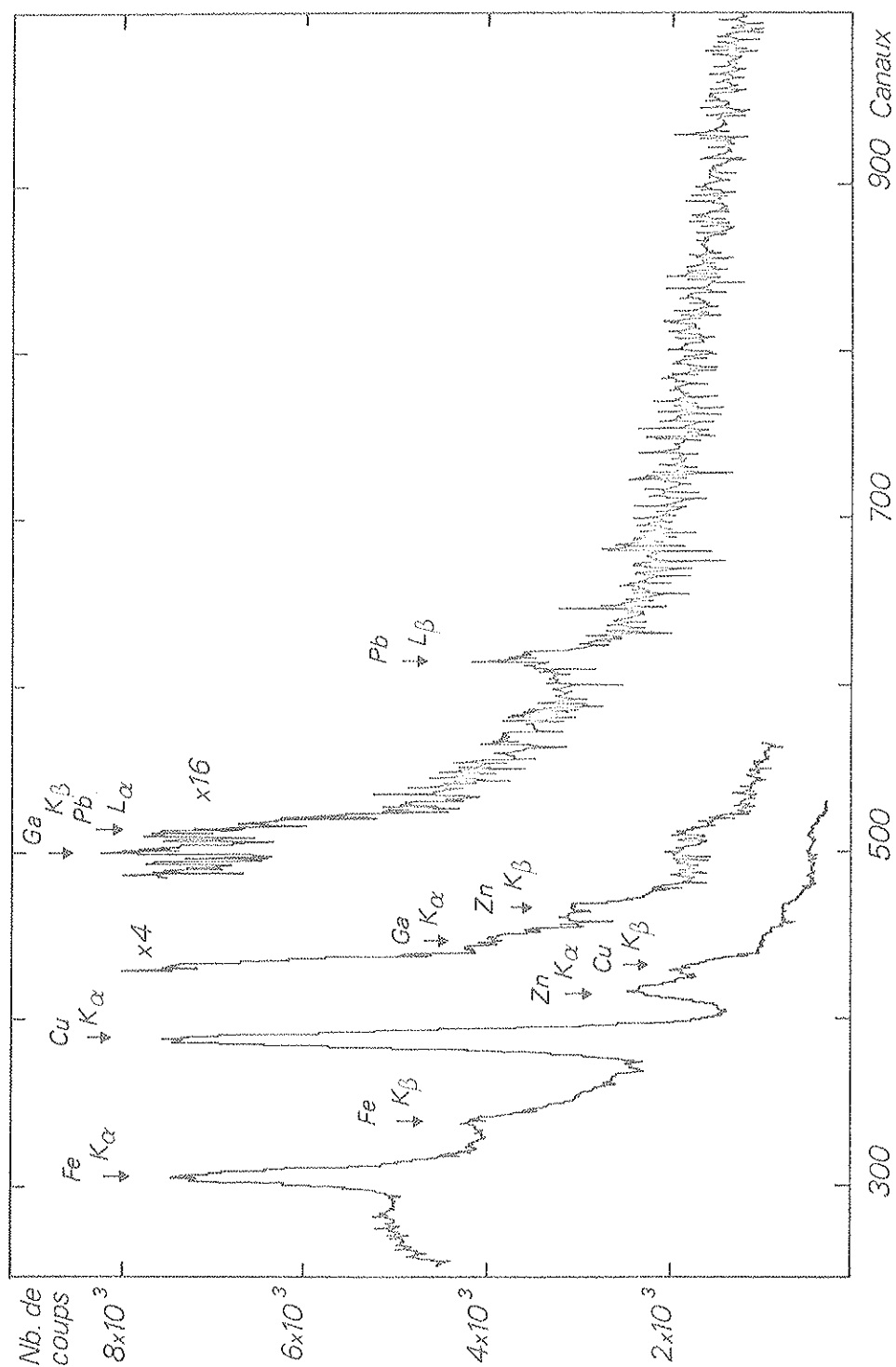


Figure 23 : Spectre caractéristique d'un échantillon d'aluminium.

$E_p = 1.9 \text{ MeV}$     absorbant Ti 10  $\mu\text{m}$     système anti-empilement.



### CHAPITRE III

#### ANALYSE PAR REACTIONS NUCLEAIRES

L'analyse par réactions nucléaires induites par protons est particulièrement bien adaptée au dosage d'éléments légers. La présence de résonances dans les fonctions d'excitation constitue l'intérêt majeur de leur emploi. Cependant elles ne donnent qu'une information limitée si on les compare à la rétrodiffusion élastique ou à l'excitation atomique, nous les présenterons donc comme des méthodes pouvant éventuellement être appliquées à des cas bien particuliers.

#### I - REACTION $^{31}\text{P}(\text{p}, \alpha)^{28}\text{Si}$ .

Le phosphore introduit dans les couches d'alumine lors de leur élaboration par oxydation anodique peut être dosé par réaction nucléaire : la section efficace de la réaction  $^{31}\text{P}(\text{p}, \alpha)^{28}\text{Si}$  présente une résonance pour une énergie de protons de 1892 KeV<sup>(53-54)</sup>. La section efficace maximale est de l'ordre de 15 mb/sr, la largeur de la résonance est de 23,5 KeV, l'énergie des particules  $\alpha$  émises est de l'ordre de 3 MeV. La présence des protons diffusés est responsable de taux de comptage élevés, les phénomènes d'empilement résultants perturbent fortement les spectres. On palie à cette difficulté en utilisant un détecteur mince (15 $\mu$ ) dans lequel seules les particules  $\alpha$  sont complètement stoppées, les protons ne perdant qu'une faible partie de leur énergie lors de la traversée du détecteur.

Compte-tenu de la largeur énergétique de la résonance, avec des protons incidents de 1,9 MeV, l'épaisseur analysée est de  $2 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>, soit environ 6 fois l'épaisseur de la couche d'oxyde. Nous avons par cette méthode analysé deux échantillons qui, bien qu'oxydés dans les mêmes conditions, présentaient des concentrations en phosphore très différentes. La variation d'un facteur 10 des concentrations en phosphore mise en évidence par la rétrodiffusion élastique, a été confirmée par réaction nucléaire.



Une utilisation plus importante de cette méthode analytique n'a pas été entreprise au cours de notre travail. D'une part, une bonne statistique nécessite des temps de comptage longs, d'autre part l'information donnée est la teneur globale en phosphore de la couche d'oxyde, un tracé de profil de répartition ne peut être obtenu que par une méthode destructive d'abrasion. Contrairement à la rétrodiffusion élastique, l'analyse quantitative n'est possible que par comparaison à un étalon ou par mesure directe des paramètres expérimentaux (angle solide, section efficace, nombre de particules incidentes), mais cette dernière est souvent très imprécise.

## II REACTION $^{27}\text{Al} (p, \gamma)$

L'émission de  $\gamma$  prompts sous bombardement de particules légères est caractérisée par la présence de résonances dans les fonctions d'excitation, cet aspect constitue l'intérêt majeur de son emploi pour l'analyse. La technique expérimentale consiste à faire varier l'énergie incidente des particules, ce qui se traduit, compte-tenu des lois de ralentissement dans la matière, par un "déplacement" de la résonance à l'intérieur de l'échantillon, l'intensité du rayonnement  $\gamma$  détecté est alors caractéristique du nombre d'atomes cibles rencontrés à cette profondeur.

Pour  $E_p = 992 \text{ KeV}$  et  $\theta = 90^\circ$  la section efficace de la réaction  $^{27}\text{Al} (p, \gamma)$  ( $E_\gamma = 1778 \text{ KeV}$ ) présente une résonance très fine de largeur  $\Gamma$  inférieure à  $100 \text{ eV}$ . Cependant la distribution énergétique nominale du faisceau de protons à  $1 \text{ MeV}$  étant d'environ  $1 \text{ KeV}$ , cette distribution impose donc sa largeur à la résonance. La résolution en profondeur est alors de  $135 \text{ \AA}$  dans l'aluminium. Le spectre 1 de la figure 22 illustre la variation du rendement de la réaction  $^{27}\text{Al} (p, \gamma)$  sur une cible d'aluminium avec uniquement sa couche d'oxyde naturel. On a une variation brusque du rendement à l'énergie  $E_p$  égale à  $992 \text{ KeV}$  quand la résonance "entre" dans l'échantillon. La couche d'oxyde naturel est trop mince pour qu'on note une quelconque variation du rendement de l'aluminium correspondant à cette couche ; le rendement reste constant dès qu'on a atteint la matrice. La zone énergétique des protons incidents est limitée à  $1027 \text{ KeV}$ , énergie où apparaît une nouvelle résonance <sup>(55)</sup>. Différentes couches d'oxydation anodique formées à  $60 \text{ V}$  ont ainsi été analysées. On note sur le spectre 2 de la figure 22 un plateau correspondant à la couche d'oxyde de l'échantillon à partir duquel on peut déduire l'épaisseur de la couche et sa stoechiométrie par le rapport des hauteurs, la relation étant la même que celle utilisée en rétrodiffusion. Les spectres 3 et 4 de la figure 24 mettent en évidence la perturbation de certaines couches qui se traduit par des stoechiométries variables et des interfaces métal-oxyde dégradés. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de la rétrodiffusion élastique (c.f. référence 56).

Cette méthode d'analyse présente l'avantage d'une très bonne résolution en profondeur, cependant les profondeurs analysables sont relativement limitées (distance énergétique entre deux résonances) et elle nécessite des temps de stockage très importants pour rivaliser en précision avec la rétrodiffusion élastique. Vis à vis de cette dernière qui est une méthode d'analyse multiélémentaire, l'analyse par réaction  $(p, \gamma)$  présente l'inconvénient d'être spécifique d'un élément.

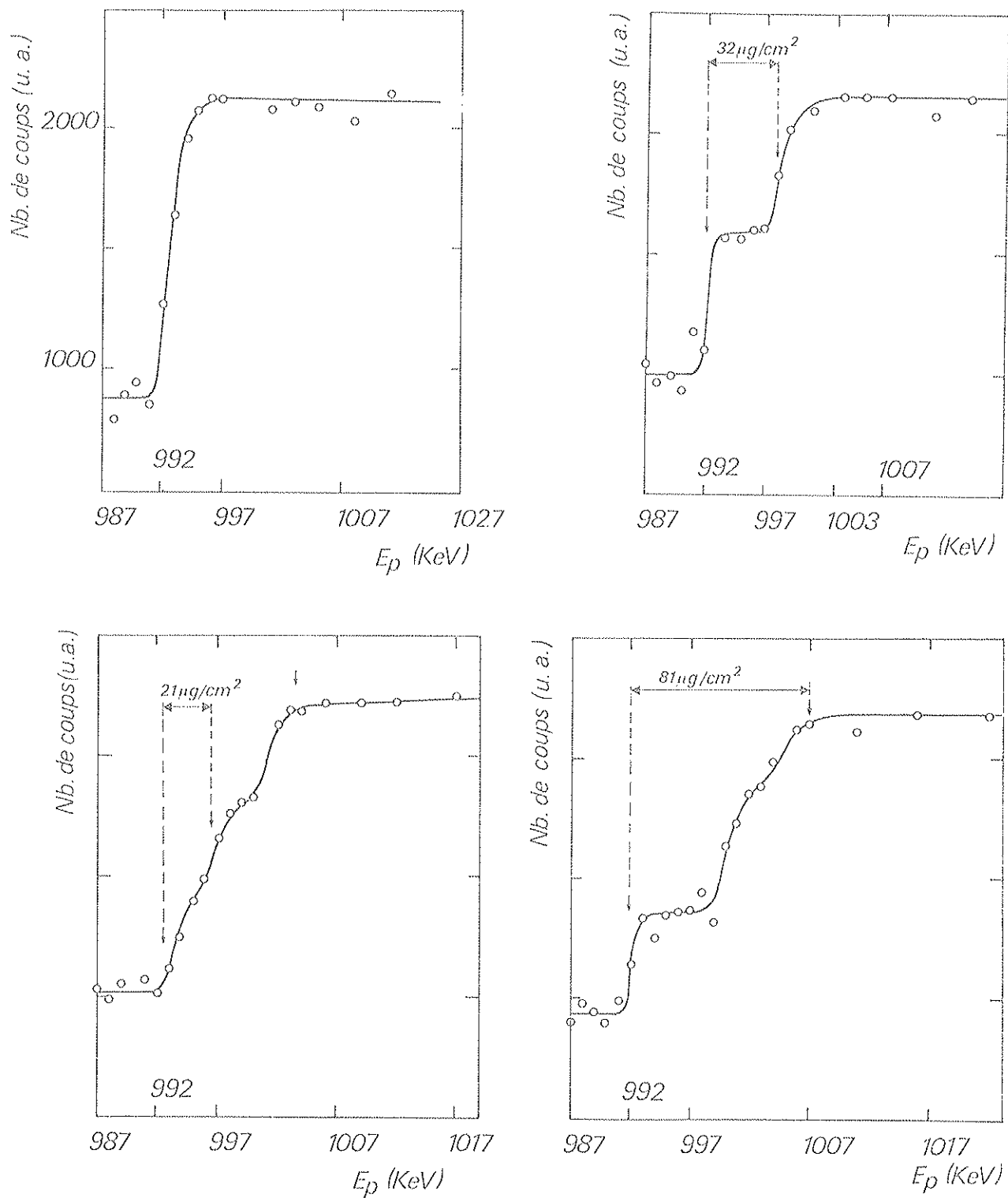


Figure 24 : Variation du rendement du  $\gamma$  de 1778 keV de la réaction  $^{27}\text{Al}(p, \gamma)$   
 ( $E_R = 992$  keV) suivant la répartition de l'aluminium dans l'échantillon



## CHAPITRE IV

### DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### I - CHAMBRE DE REACTION ET SYSTEME D'ACQUISITION

La chambre de réaction déjà utilisée par THOMAS située auprès de l'accélérateur Van de Graaff 2 MeV, a servi essentiellement à la rétrodiffusion d'ions lithium d'énergie inférieure à 2 MeV et à l'excitation atomique induite par protons de 1,9 MeV

La chambre de réaction située auprès de l'accélérateur Van de Graaff 4 MeV et utilisée pour la rétrodiffusion de particules alpha et d'ions lithium, décrite précédemment par Marsaud<sup>(58)</sup> a connu certaines modifications en vue d'une amélioration du vide et de la fiabilité des mesures de courant. La figure 25 montre les diverses possibilités de détection de cette chambre (particules chargées - rayonnement gamma - rayonnement X). Un sas d'introduction muni d'un groupe de pompage à diffusion d'huile permet le remplacement des échantillons en un temps très court sans altération du vide de la chambre. Ce dernier est de  $8 \cdot 10^{-7}$  torr quand il est obtenu uniquement par pompage turbomoléculaire. La mise en place d'un cylindre refroidi à la température de l'azote liquide entourant complètement le porte-cible permet non seulement un vide de  $8 \cdot 10^{-8}$  torr, mais surtout fait pratiquement disparaître complètement la croissance de carbone sur les cibles à l'impact du faisceau. La polarisation à  $\sim 360$  V de ce cylindre permet une meilleure collection sur le porte-cible des électrons secondaires émis par les cibles. L'efficacité de ce dispositif pour les mesures de courant a été vérifiée sur des cibles de natures différentes: cibles minces, épaisses, isolantes, conductrices, semiconductrices.

Les informations transmises par la chaîne électronique sont envoyées sur un codeur d'amplitude TRACOR-NORTHERN couplé à une mémoire tampon (bloc d'exploitation BM96 Intertechnique) qui permet le stockage et la visualisation du spectre en cours d'acquisition. Ce bloc mémoire est interfacé avec un calculateur 2116 C HEWLETT PACKARD<sup>(59)</sup> sur lequel s'effectue le traitement des spectres<sup>(60)</sup>

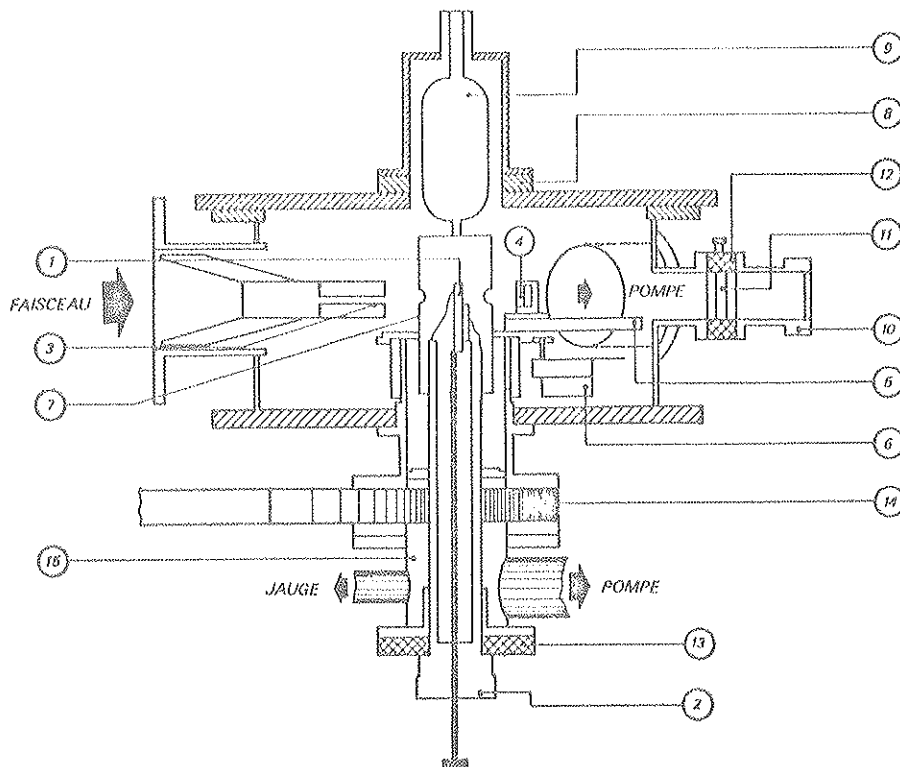


Figure 25 : Chambre de réactions

- 1 - Cibles orientables (3 cibles) ; 2 - ensemble porte-cible ;
- 3 - Collimateur ; 4 - Jonctions S. B. ; 5 - Porte-jonctions mobile ( $-30^{\circ} + 160^{\circ}$ ) ; 6 - Moteur - ; 7 - Cylindre refroidi ( $\text{LN}_2$ ) polarisé ( $-360 \text{ V}$ ) ; 8 - Isolant ; 9 - Dewar à azote liquide ; 10 - Cage de Faraday ; 11 - Anneau de garde polarisé ( $-200 \text{ V}$ ) ; 12-13 - Isolant ; 14 - Vannes ; 15 - Sas d'introduction de cibles .

## II - DETECTION DES PARTICULES CHARGEES.

L'ensemble de détection avec en particulier le système anti-empilement est schématisé sur la figure 26 .

Le système anti-empilement est constitué de deux voies distinctes :

- une voie analogique comprenant après le préamplificateur de charge un amplificateur de spectroscopie et une porte linéaire,

- une voie temps comprenant après le préamplificateur un amplificateur filtre de grande rapidité (mise en forme 0 à 500ns), un discriminateur rapide (100 MHz), un module anti-empilement de temps de résolution de paire d'impulsions 12 ns qui commande la porte linéaire et qui est également relié à une échelle de comptage fournissant le nombre d'impulsions rejetées (empilées) et le nombre d'impulsions bonnes.

Le principe de fonctionnement du module anti-empilement à partir des impulsions sortant du discriminateur de la voie temps est le suivant :

- si une impulsion arrive pendant un temps  $\theta_1$  (correspondant à la largeur des pulses à leur base sur la voie analogique) après une première impulsion, les deux impulsions sont rejetées (figure 27 - a).

- si une impulsion arrive pendant un temps  $\theta_1 + \theta_2$  ( $\theta_2$  correspond au retour à la ligne de base de la voie analogique) après une première impulsion, la deuxième impulsion est rejetée, la première est bonne (figure 27-b).

- si une impulsion arrive pendant le temps mort du codeur, elle est rejetée.

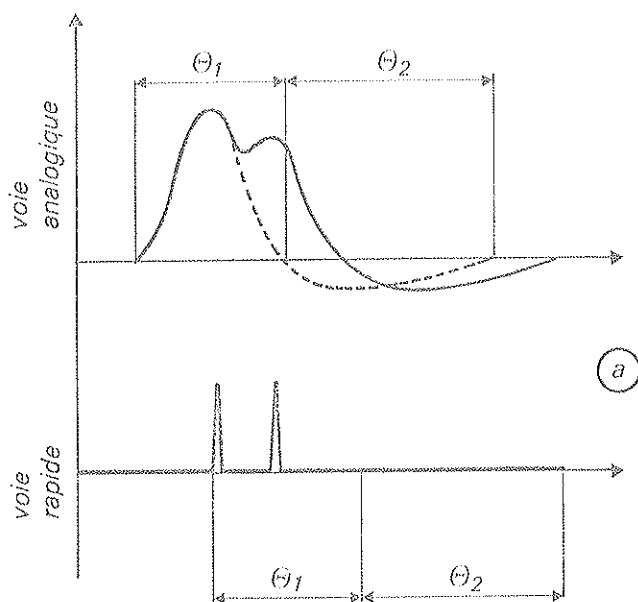
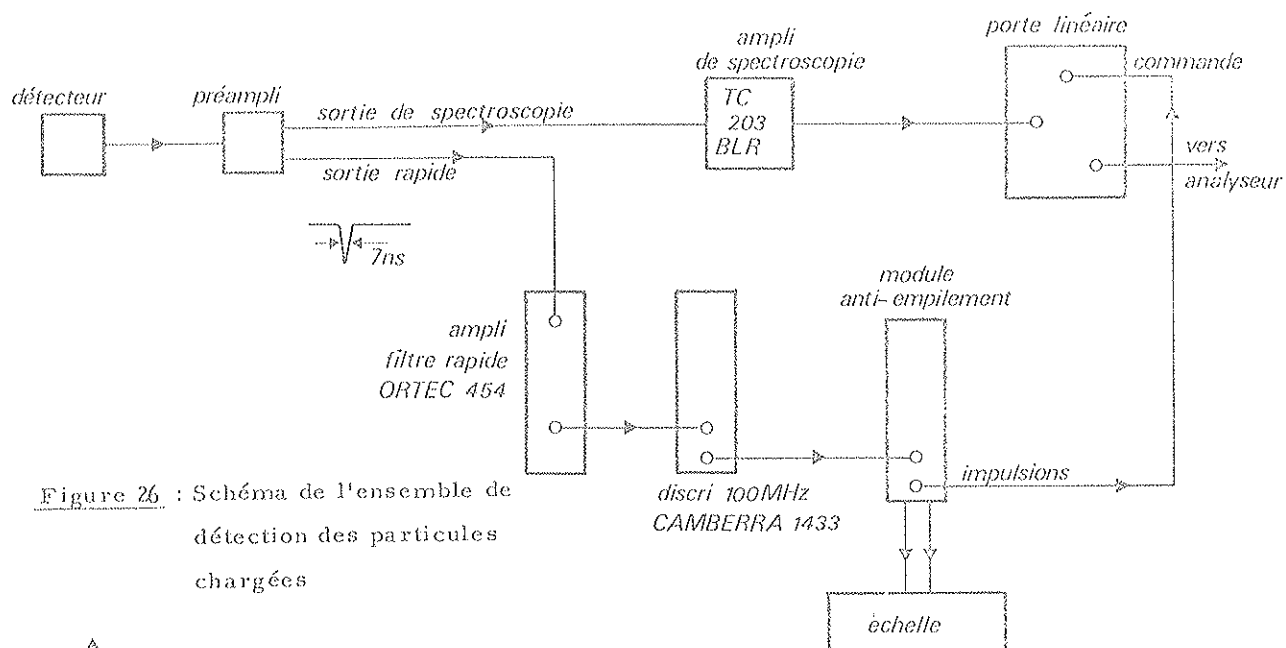
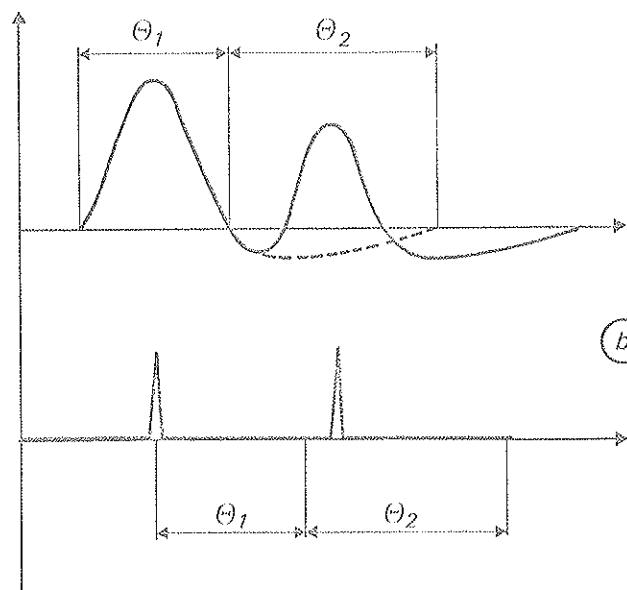


Figure 27 : Schéma explicatif du principe de fonctionnement du module anti-empilement



### III - DETECTION DU RAYONNEMENT X

La détection X utilise une diode Si (Li) de  $25 \text{ mm}^2 \times 3 \text{ mm}$ , de résolution de l'ordre de 200 eV sous faisceau. Sa fenêtre d'entrée est de  $25 \mu$  de béryllium. Elle est positionnée perpendiculairement au faisceau incident contre la fenêtre de kapton de  $9 \mu$  de la chambre de réaction. A partir du préamplificateur associé, les impulsions sont dirigées sur un module anti-empilement CAMBERRA et un amplificateur de spectroscopie TC 205. L'ensemble de détection est schématisé sur la figure 28.

Le rôle du module CAMBERRA est identique à celui de la voie temps rapide précédemment décrite pour la détection des particules chargées. Le signal temps est prélevé par différentiation sur le signal du préamplificateur. Le temps de résolution de paire d'impulsions est d'environ 500 ns avec notre détecteur. Le module CAMBERRA contient un discriminateur sur le signal du préamplificateur, un discriminateur sur le signal de l'amplificateur, une logique d'anti-empilement, une porte qui ne laisse passer que les impulsions non empilées. Il est relié à une échelle qui permet de compter le nombre d'impulsions à l'entrée et le nombre d'impulsions à la sortie. Le mauvais rapport signal sur bruit en sortie du préamplificateur et après différentiation ne permet pas d'avoir les raies X de faible énergie (inférieures aux raies de l'aluminium), mais cette limitation est sans importance dans le cadre de nos analyses puisque nous nous sommes essentiellement intéressés aux raies plus énergétiques. Le réglage du discriminateur sur le signal de l'amplificateur nous a permis d'éliminer complètement la contribution de la matrice aluminium.

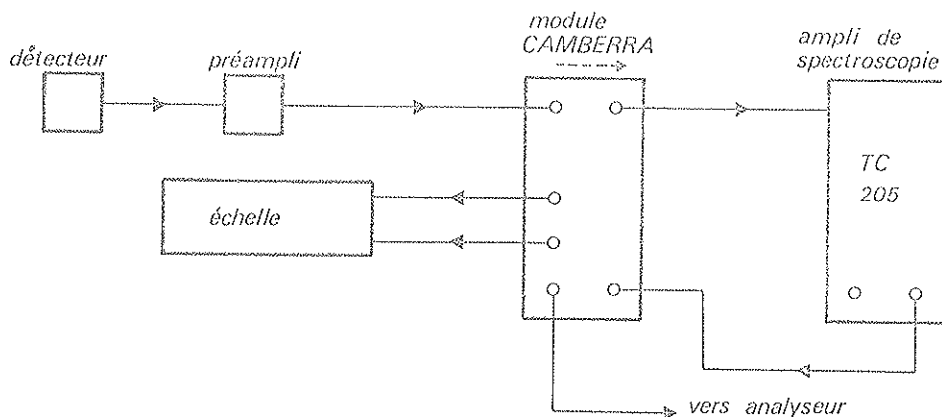


Figure 28 : Schéma de l'ensemble de détection des X.





## DEUXIEME PARTIE

---



## CHAPITRE I

### EVOLUTION DES IMPURETES DE L'ALUMINIUM AU COURS DES DIFFERENTS TRAITEMENTS CONDUISANT A L'ELABORATION DES COUCHES BARRIERE

#### I - ETUDE SYSTEMATIQUE DES DIFFERENTES IMPURETES DE L'ALUMINIUM .

##### I.1 - Evolution des impuretés au cours des différents traitements du métal.

Compte-tenu des impuretés nombreuses de l'aluminium, nous avons été amenés à analyser ce métal à chaque étape des différents traitements de préparation afin de déceler éventuellement leur provenance, métal de base ou introduction à un stade quelconque de la préparation. L'étude du chrome s'est faite à partir d'alliages (Al - Cr). Industriellement, les différentes étapes de préparation du métal avant la formation des couches barrières, sont les suivantes. En sortie de laminage, le métal se présente en feuille de  $100\ \mu$  d'épaisseur, il subit alors un traitement d'essorage et de dégraissage destiné à éliminer les huiles du laminage, ce métal constitue le métal écroui. L'étape suivante est un recuit à  $520^{\circ}\text{C}$  pendant 10 heures sous atmosphère d'azote. La troisième et dernière étape du traitement du métal avant oxydation anodique est une gravure ou "etching" destinée à en augmenter la surface spécifique.

##### I.1.a - Métal lisse.

Le métal de base écroui contient les impuretés suivantes : Si - S - Cl - Ca - Fe - Cu - Zn - Ga - Pb. Tous ces éléments ont été identifiés par les méthodes décrites précédemment. A cette liste déjà importante, il faut ajouter d'autres éléments identifiés par d'autres techniques d'analyse : K - Na - Mg - I ont été révélés de façon très ponctuelle sur quelques échantillons analysés en sonde ionique (cf. Paragraphe II) ; Mn - Cr - Ti ont été dosés par analyse radiochimique au Centre de Recherche de Voreppe. L'absorption atomique a également montré une forte ségrégation du magnésium en surface où les concentrations sont de l'ordre de 2% pour des concentrations moyennes à coeur de 10 ppm. La rétrodiffusion élastique met en évidence que pour de nombreux échantillons, les éléments soufre, chlore, calcium, sont des contaminants de surface du métal dont les concentrations sont très variables.

Les autres éléments (Fe - Cu - Zn - Ga - Pb) sont répartis dans le métal, aucun pic fin de surface n'étant apparent. Un spectre de rétrodiffusion caractéristique du métal écroui est donné sur la figure 29 A). En fait, seul Fe et l'ensemble (Cu + Zn + Ga) sont dosables par cette méthode. Les teneurs moyennes sont données par l'excitation atomique. Les résultats de toutes les méthodes sont présentés sur le tableau 6.

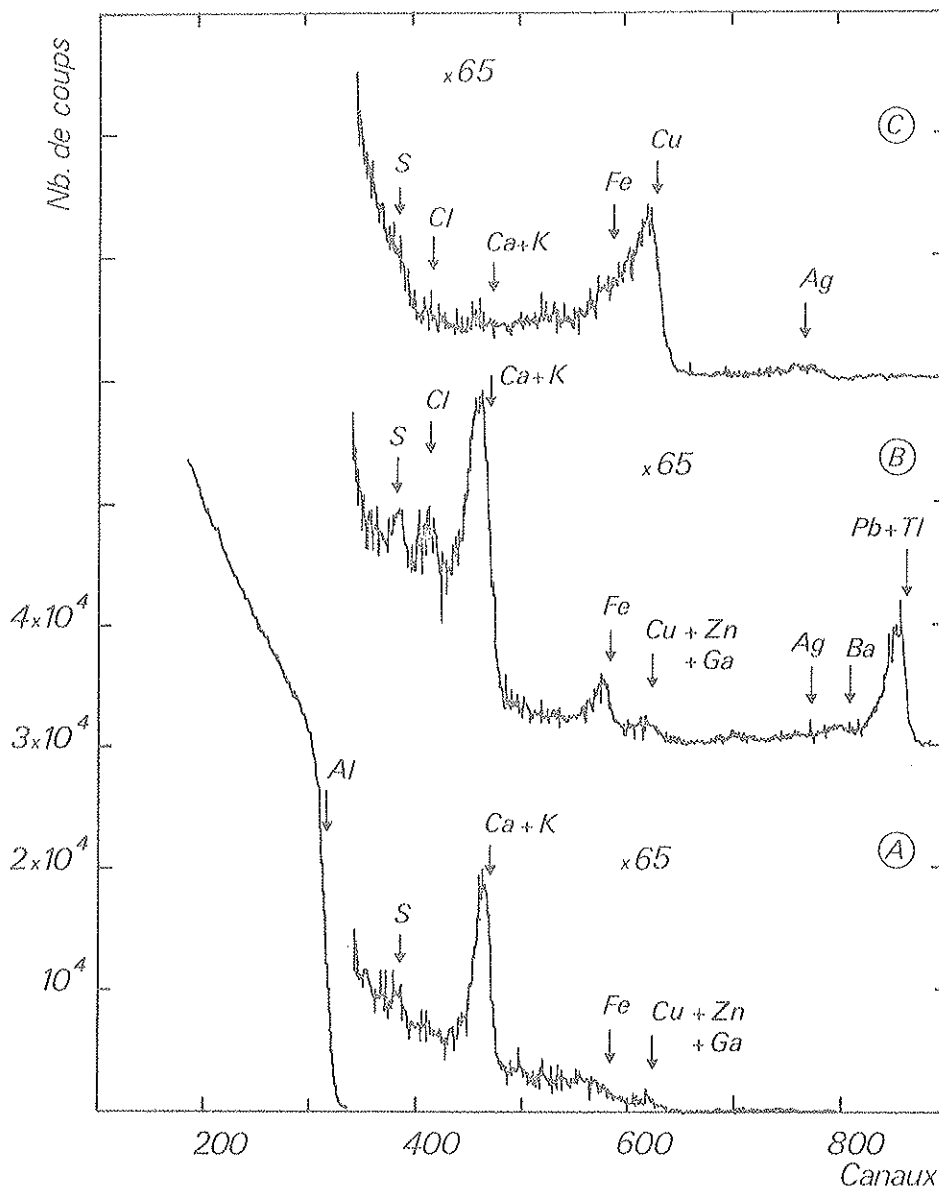


Figure 29 : Spectres de rétrodiffusion d'ions  $^7\text{Li}$  de 1,9 MeV :  
 $\Theta = 160^\circ$   $\Delta E' = 2 \text{ keV/canal}$   
 - sur aluminium écroui (A)  
 - sur aluminium recuit (B)  
 - sur aluminium etché (C).

| concentrations en<br>ppm              | Mg        | Si  | S               | Cl              | Ca           | K | Ti | Cr  | Mn  | Fe  | Cu | Zn  | Ca | Pb     |
|---------------------------------------|-----------|-----|-----------------|-----------------|--------------|---|----|-----|-----|-----|----|-----|----|--------|
| Rétrodiffusion                        |           | 2%* | 1000 à<br>2000* | 1000 à<br>2000* | 3000 à 6000* |   |    |     |     | 200 |    | 200 |    |        |
| p. X                                  |           |     |                 |                 |              |   |    |     |     |     |    |     |    |        |
| Radiochimie et<br>absorption atomique | 10<br>2%* | 20  |                 |                 |              |   | 1  | 0.7 | 0.5 | 20  | 50 | 10  | 2  |        |
|                                       |           |     |                 |                 |              |   |    |     |     | 30  | 60 | 10  |    | 5 à 10 |

Tableau 6 : Concentrations des différentes impuretés de l'aluminium écroui.  
\*Concentrations en surface.

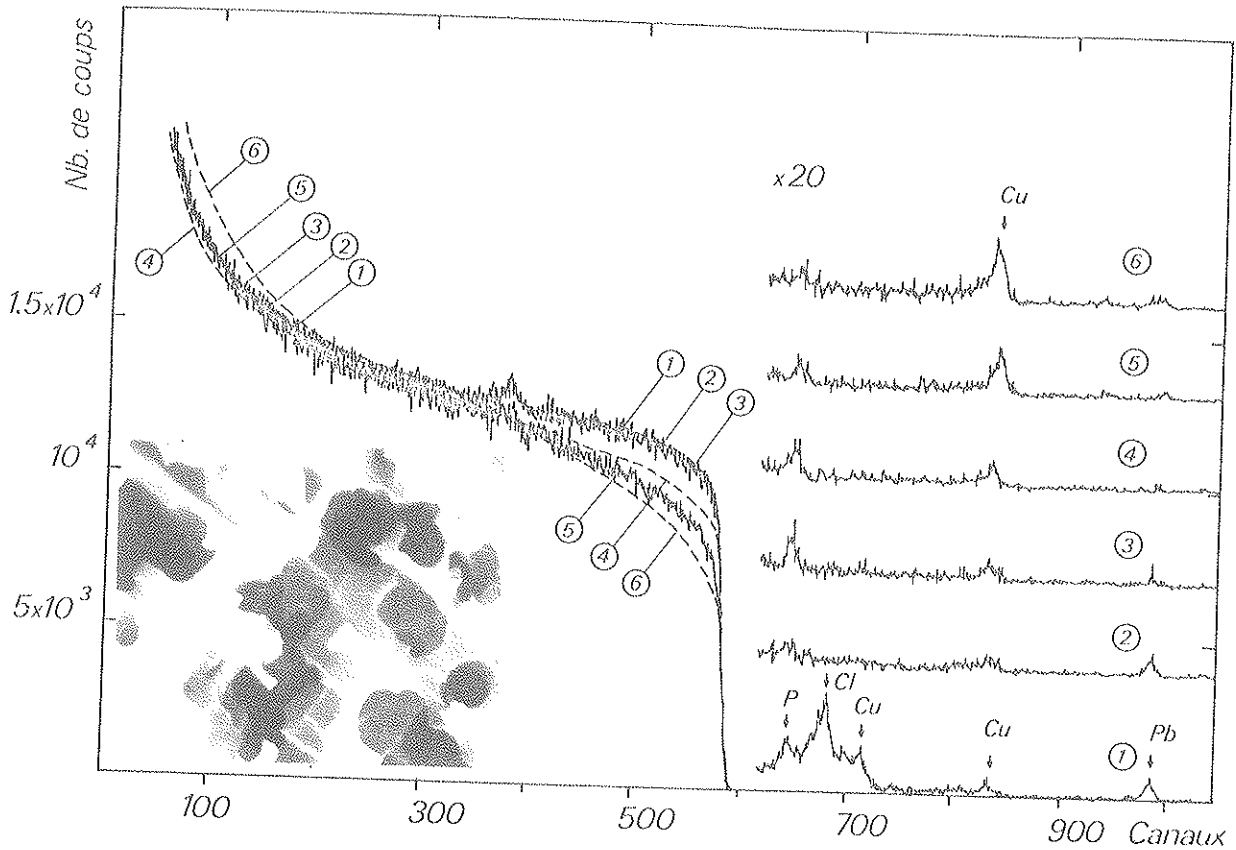
L'analyse du métal recuit a mis en évidence des modifications importantes de la répartition de certains éléments. La rétrodiffusion élastique montre la ségrégation en surface du fer et du plomb (spectre B - Figure 29). Suivant les échantillons, les concentrations varient entre 1000 et 1500 ppm pour le fer et 1600 et 1800 ppm pour le plomb. Les éléments Ag, Ba et Tl ont été identifiés en analyse ionique (cf. Pragraphe II). Les contaminants de surface S, Cl et Ca et les éléments Cu, Zn et Ga sont peu affectés par le recuit.

Le chrome allié à l'aluminium présente une répartition homogène aussi bien au stade écroui qu'au stade recuit. Par contre, un élément supplémentaire l'antimoine, semble avoir été introduit au cours du dopage. Ce dernier a un comportement au recuit identique à ceux du plomb et du thallium, forte ségrégation en surface. Une étude de différents dopages en chrome (380, 950, 1800, 2000 ppm) montre que la répartition de cet élément est constante quelle que soit la concentration.

#### I. 1. b - Métal etché.

La gravure du métal a pour but d'en augmenter la surface spécifique et par conséquent augmenter la capacité par unité de volume de la couche diélectrique ultérieurement formée. La gravure que nous avons étudiée est une gravure en canaux très profonds de 1 à 3  $\mu$  de diamètre, à densité de trous très importantes.

Elle est obtenue par une attaque de l'aluminium recuit en milieu chlorhydrique ( $\text{pH} = 1$ ) sous une densité de courant donnée ( $18 \text{ A/dm}^2$ ). Dans l'étude de ce métal par rétrodiffusion élastique, nous nous sommes intéressés à l'évolution des spectres de particules en fonction des degrés d'etching obtenus par une augmentation progressive de la durée de l'attaque. Les différents spectres obtenus sont rassemblés sur la figure 30. On peut noter que le spectre de l'aluminium se déforme peu, le rendement en surface diminue très lentement en fonction du degré d'etching. On note également la diminution progressive des concentrations des impuretés, hormis celle du cuivre qui augmente régulièrement. Ce dernier provenant de l'attaque de l'aluminium est réduit par lui et s'y dépose.



**Figure 30 :** Spectres de rétrodiffusion de particules  $\alpha$  de 2,5 MeV.  
Evolution en fonction du degré d'etching.  $\theta = 150^\circ$   $\Delta E' = 2,5$  keV/canal.

- 1 - métal lisse
- 2 - métal etché 250 Cb
- 3 - " " 500 Cb
- 4 - " " 1000 Cb
- 5 - " " 3000 Cb
- 6 - " " 7000 Cb

Vue de la surface au microscope électronique à balayage (G : x 5400)

## I.2 - Evolution des impuretés au cours de la formation anodique.

### I.2.a - Métal lisse.

Quels que soient la tension de formation et l'électrolyte employé (phosphorique, adipique ou borique) les impuretés analysées en rétrodiffusion élastique, ont toujours montré le même comportement. Les contaminants soufre, chlore, calcium disparaissent. Le fer a tendance à se répartir dans la couche d'oxyde avec un gradient de concentration décroissant de la surface de l'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde. Les éléments cuivre, zinc et gallium disparaissent de la surface et passent en solution dans l'électrolyte. Le plomb est retenu à l'interface métal-oxyde. Le comportement de ces éléments est illustré par la figure 31 où sont comparés les spectres de rétrodiffusion d'ions lithium sur un échantillon d'aluminium avant et après oxydation anodique.



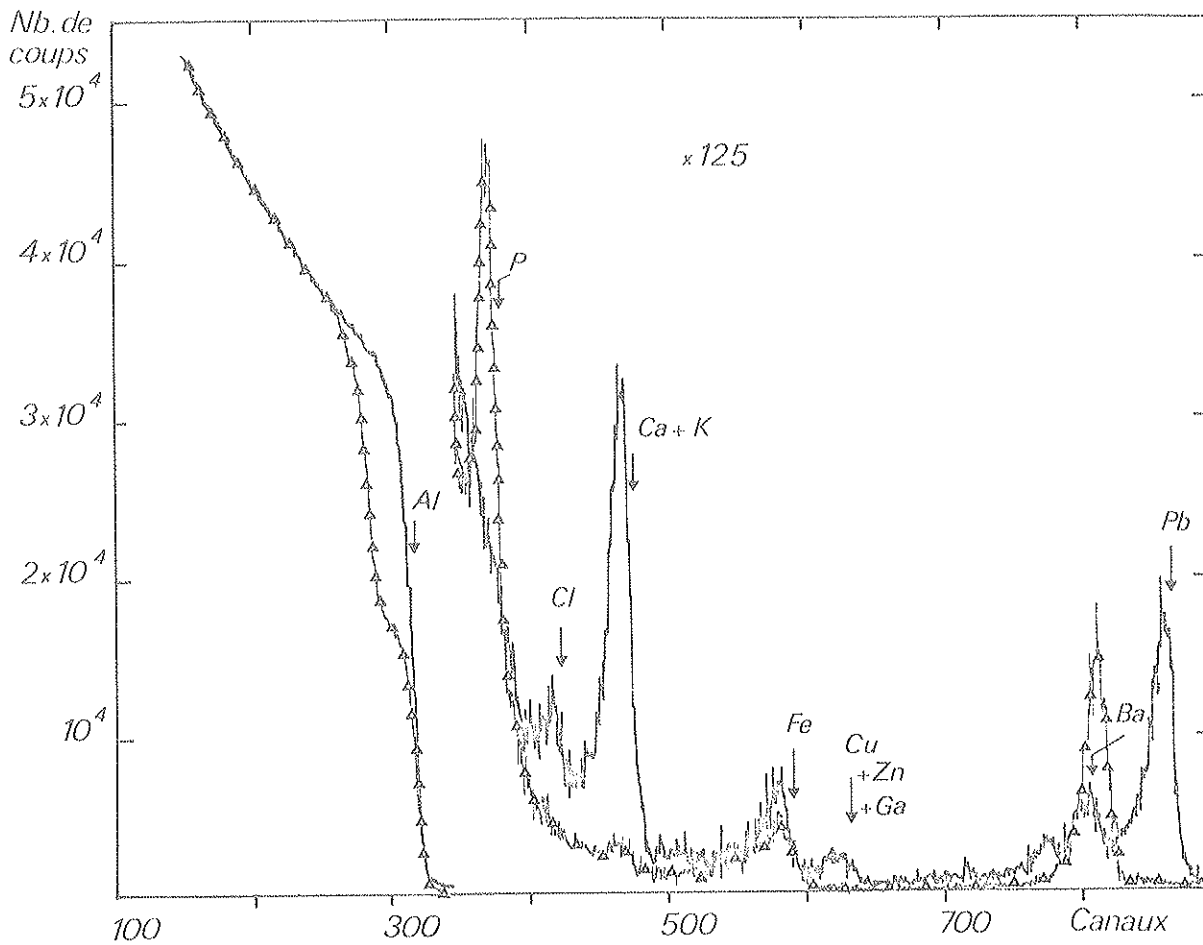


Figure 31 : Spectres de rétrodiffusion d'ions  ${}^7\text{Li}$  de 1,9 MeV.  
sur aluminium lisse (—) et aluminium oxydé à 40 V en bain adipique (---Δ---)  
 $\theta = 160^\circ$   $\Delta E' = 2 \text{ keV/canal}$ .

L'oxydation anodique de l'alliage Al - Cr a mis en évidence une forte accumulation du chrome à l'interface métal-oxyde, la répartition uniforme dans le métal en profondeur restant inchangée. La teneur en chrome de la couche d'oxyde ne dépend pas de la concentration initiale du métal ; en effet elle varie peu, de 150 à 200 ppm, pour des dopages du métal variant entre 380 et 2000 ppm. En premier ordre, la quantité totale de chrome est conservée. Les spectres de la figure 32 montrent l'évolution de la répartition du chrome dans un échantillon dopé à 2000 ppm. Les concentrations des couches d'oxyde sont calculées après soustraction d'un spectre du métal oxydé afin de minimiser les interférences des autres impuretés, en particulier du fer.

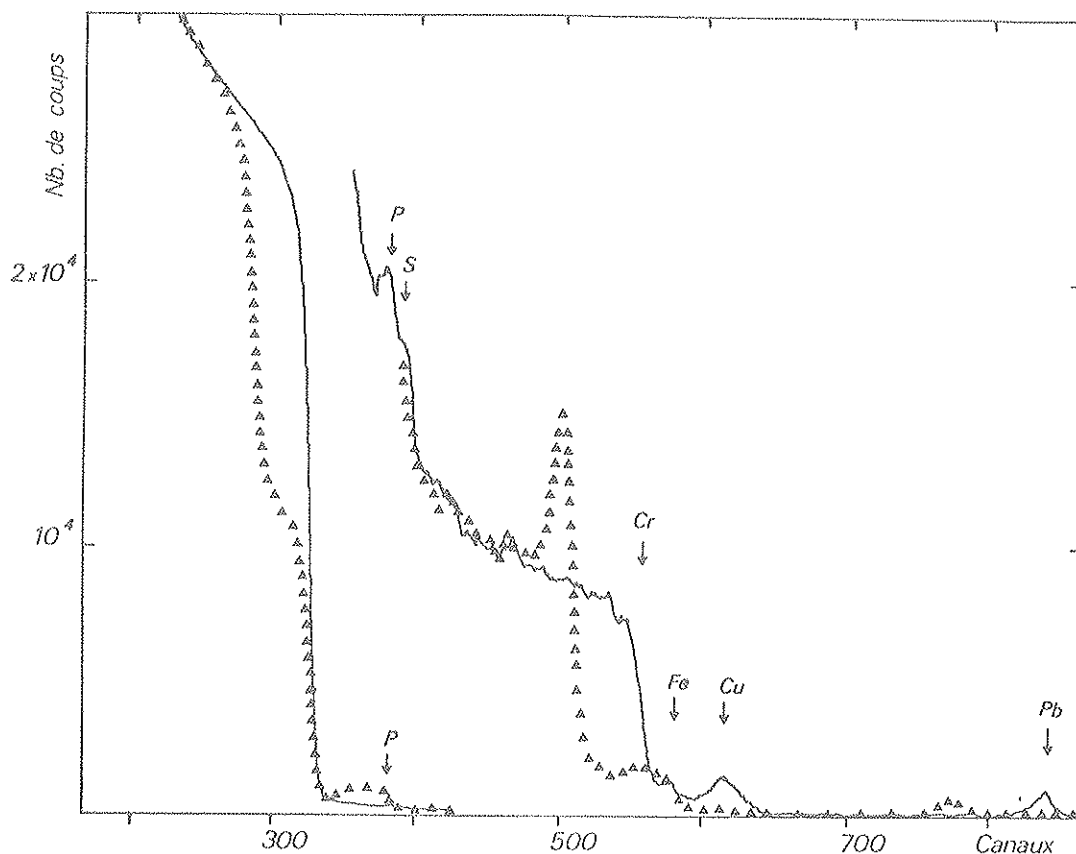


Figure 32 : Spectres de rétrodiffusion d'ions  ${}^7\text{Li}$  de 1.9 MeV sur aluminium dopé à 2000 ppm de chrome avant et après oxydation anodique à 60 V.

$\theta = 160^\circ$   $\Delta E' = 2 \text{ keV/canal}$

#### I.2.b - Métal etché

L'analyse des couches anodiques sur métal etché n'est possible en rétrodiffusion élastique que si ces couches ne sont pas trop épaisses. Ceci est illustré par les figures 33 et 34 montrant l'évolution des spectres de particules en fonction du degré d'etching pour des métaux formés à 40 V (figure 33) et à 420 V (figure 34). Quand la couche d'oxyde est épaisse (environ  $5000 \text{ \AA}$  et au-dessus), le spectre devient inexploitable. En raison de la grande épaisseur d'oxyde qui recouvre non seulement la surface mais aussi les parois des canaux, (ces derniers étant parallèles au faisceau incident), les particules rencontrent des quantités d'oxyde non significatives de l'épaisseur des couches. Les spectres ne permettent plus ni les mesures d'épaisseurs, ni les mesures de stoechiométries. Par contre, les spectres de la figure 33, correspondant à des couches formées à 40 V (d'épaisseurs environ  $600 \text{ \AA}$ ) montrent qu'il est possible de déterminer les épaisseurs des couches même au plus fort degré d'etching, les stoechiométries peuvent également être mesurées mais les résultats sont plus imprécis. Ces spectres fournissent également des informations sur les concentrations de phosphore introduit lors de la formation et sur le comportement du cuivre à l'oxydation. En effet, on ne retrouve pas pour ce dernier, les fortes concentrations du métal etché.

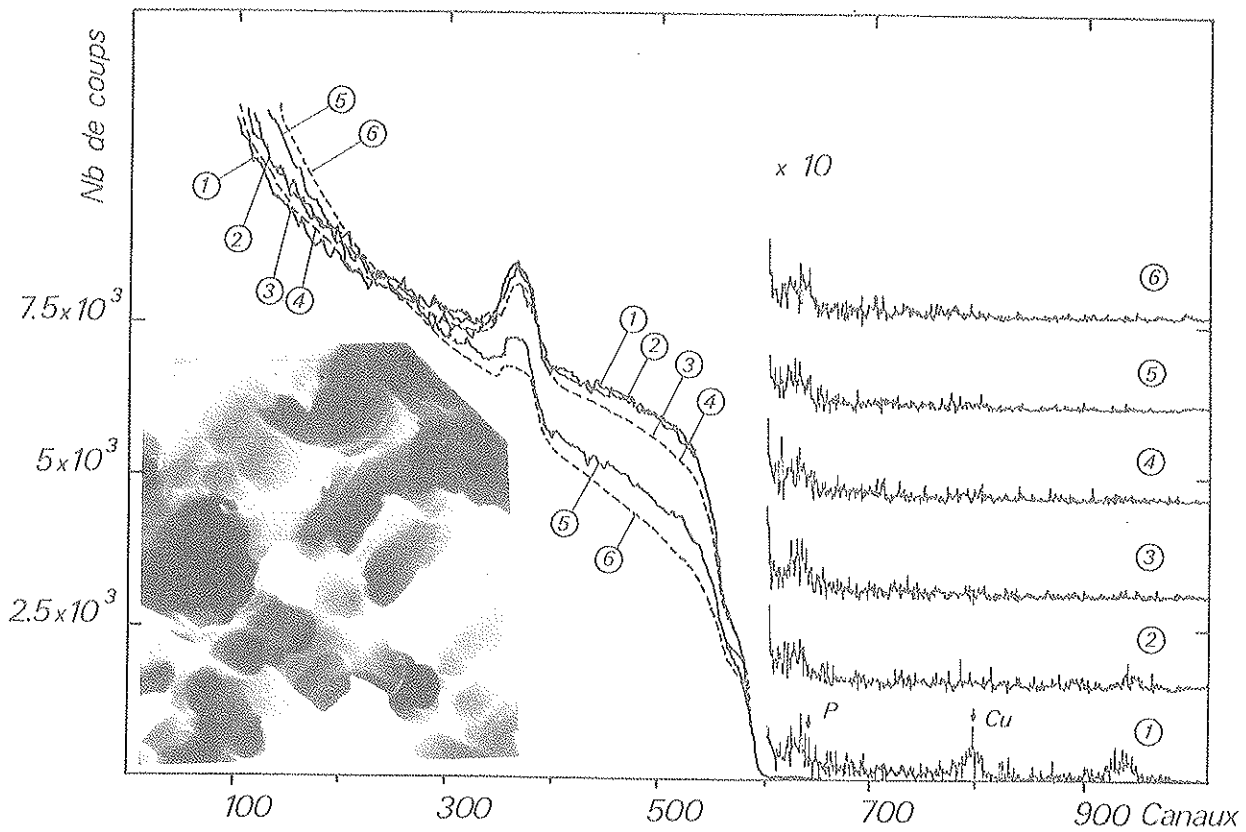


Figure 33 : Spectres de rétrodiffusion de particules  $\alpha$  de 1,8 MeV sur aluminium etché formé à 40 V en bain adipique. Evolution en fonction du degré d'etching.

Vue de la surface au microscope électronique à balayage (G : x 5700)

$\theta = 150^\circ$   $\Delta E = 1,8 \text{ keV/canal}$

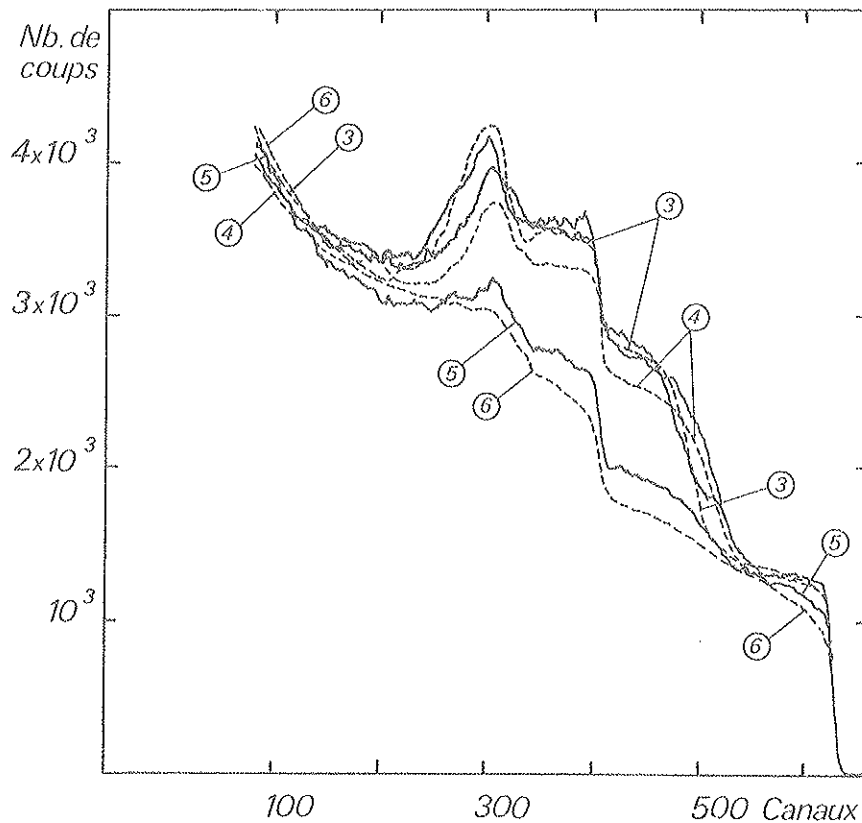


Figure 34 : Spectres de rétrodiffusion de particules  $\alpha$  de 3,5 MeV sur aluminium etché formé à 420 V en bain adipique. Evolution en fonction du degré d'etching.  $\theta = 150^\circ$   $\Delta E = 3,2 \text{ keV/canal}$

## II - INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES ET DISCUSSION

L'analyse ionique effectuée dans le Service de Chimie Analytique du C.E.N. de Grenoble, a non seulement révélé la présence d'éléments non identifiés par les méthodes nucléaires mais a également permis de suivre la distribution latérale de certains d'entre eux à la surface de l'aluminium. Ainsi le cuivre a dans le métal écroui une distribution assez hétérogène avec de nombreuses inclusions de quelques dizaines de  $\mu$  m (résolution pratique de l'appareillage). Le spectre obtenu à partir d'un échantillon recuit est donné sur la figure 35 -(1). On voit apparaître après recuit, le plomb et le thallium (le rapport des quantités pourrait être inversé). Une analyse latérale du plomb et du thallium montre une répartition absolument identique de ces deux éléments : les variations de concentrations sont importantes, bien qu'il n'y ait pas d'inclusions comme dans le cas du cuivre. On repère également en surface l'argent et le baryum. Ce dernier a une répartition sur la surface très hétérogène : on se trouve en présence d'inclusions et de fortes variations de concentrations sur des zones larges (plusieurs mm). Les spectres (2) et (3) de la figure 35 ont été obtenus à partir d'aluminium recuit dopé à 2000 ppm de chrome. On notera essentiellement à partir du spectre (2) que les quantités de plomb et de thallium peuvent être en rapport inverse (voir spectre (1)) suivant les échantillons, mais surtout qu'on identifie bien le zinc (élément non séparé du cuivre en rétrodiffusion élastique) et dans une moindre mesure l'antimoine. Mais cet élément présente également une répartition très inhomogène (spectre (3) : signal Sb supérieur au signal de Pb + Tl). D'autre part, le signal de l'antimoine disparaît très rapidement au cours de l'analyse en un point ; l'abrasion rapide des premiers angströms de l'échantillon, permet d'affirmer que cet élément est très superficiel, beaucoup plus que le plomb et le thallium. Si cette technique a permis d'identifier certaines impuretés, nous retiendrons cependant comme principale information, la répartition hétérogène de la plupart des éléments à la surface d'un même échantillon et aussi la grande dispersion des résultats entre différents échantillons. Le phénomène de ségrégation en surface lors du recuit à 520 °C, des éléments lourds plomb et thallium n'est pas surprenant si on considère que ces éléments ont des températures de fusion relativement basses (327°C et 303°C). Le comportement de ces éléments après oxydation anodique peut être comparé aux résultats d'implantation de MACKINTOSH et al <sup>(73)</sup>, bien que les modes d'incorporation dans le métal soient totalement différents. Ces auteurs ont étudié par rétrodiffusion élastique, la migration du thallium, préalablement implanté dans le métal, au cours de l'oxydation anodique dans une solution aqueuse de pentaborate d'ammonium : 90 % du thallium implanté est retenu dans le métal, la partie située dans l'oxyde présente un gradient de concentration décroissant depuis l'interface métal-oxyde.

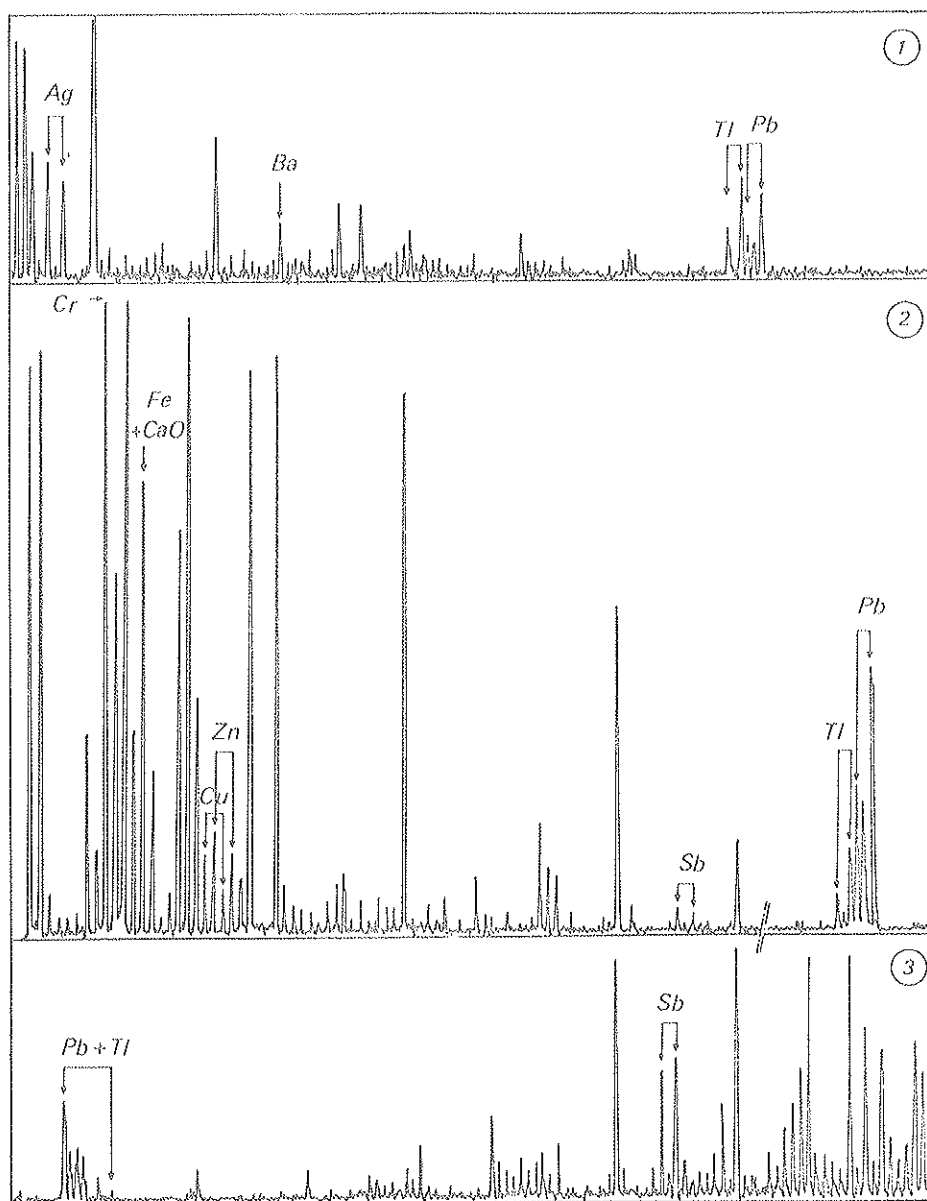


Figure 33 : spectres d'analyse ionique

1 aluminium recuit

2 et 3 aluminium recuit dopé à 2000 ppm de chrome.

CREVECOEUR et De WIT <sup>(7)</sup> ont montré la cristallinité des couches d'oxyde thermique de l'aluminium obtenues par recuit à 550°C et leur rôle important dans la croissance des couches anodiques. Selon ces auteurs la présence dans le métal de silicium ou de germanium empêche la cristallisation de l'oxyde thermique, par contre la présence du magnésium la facilite. L'absorption atomique nous a renseignée sur la présence du magnésium, cet élément ne pouvant de par sa masse, être analysé dans le métal aluminium par la rétrodiffusion élastique. L'impureté silicium ne peut être étudiée par les réactions (p, X) du fait de la trop forte émission de la matrice. Seule la rétrodiffusion élastique  $\alpha$  ou Li révèle sa présence. Quatre types d'échantillons ont été particulièrement étudiés : raffiné écroui, raffiné recuit, dopé 0,5 % Si écroui, superraffiné écroui et sous deux présentations : oxyde naturel et couche anodique formée à 60 V. Compte-tenu de la résolution en profondeur et de la séparation énergétique Al-Si on ne peut dans le meilleur cas ( $^7\text{Li}$  de 1,9 MeV) qu'obtenir une concentration moyenne sur une épaisseur minimale de 150 Å : les teneurs ne sont alors pas très différentes pour les huit types d'échantillons (entre 1 et 3 %). Ces valeurs contradictoires et la nécessité d'identifier Si de façon formelle, nous ont conduite à des études complémentaires en ESCA. Il a pu être ainsi montré que le silicium est en concentration élevée en surface et qu'un fort gradient se développe dans tous les cas sur une profondeur inférieure à 30 Å. Sur le tableau 7 sont donnés les résultats obtenus par cette technique confrontés à ceux de la rétrodiffusion élastique. Un spectre de rétrodiffusion élastique est donné sur la figure 36.

|    | R.E. $^7\text{Li}$ | E S C A          |      |
|----|--------------------|------------------|------|
|    | Si/Al dans 150 Å   | Si/Al dans ~12 Å |      |
| 1  | 2.5 %              | 2 %              | 26 % |
| 2  | 2.2 %              |                  |      |
| 3  | 2.6 %              | 2.6 %            | 34 % |
| 4  | 1.5 %              | 1.1 %            | 16 % |
| 1F | 2.3 %              |                  |      |
| 2F | 1.3 %              |                  |      |
| 3F | 2 %                |                  |      |
| 4F | 1.3 %              |                  |      |

Tableau 7 : Comportement ségrégatif de Si et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

|   |                                     |                  |
|---|-------------------------------------|------------------|
| 1 | Raffiné écroui (~ 50 ppm Si)        | 1F formé à 60 V. |
| 2 | Raffiné recuit (~ 50 ppm Si)        | 2F formé à 60 V. |
| 3 | Dopé Si 0.5 % écroui (5000 ppm Si)  | 3F formé à 60 V. |
| 4 | Superraffiné écroui (5 à 10 ppm Si) | 4F " " .         |

Le dopage au chrome de l'aluminium a pour conséquence principale de modifier les propriétés mécaniques des feuilles, conduisant à un gain de 70 % sur la qualité du métal au pliage. Il est alors important de connaître les conséquences du dopage sur la qualité diélectrique des couches anodiques formées ultérieurement. Les tests électriques effectués sur de telles couches montrent que la qualité diélectrique n'est pas affectée par la présence du chrome dans le métal. Les raisons d'un tel phénomène sont en partie expliquées par les résultats de la rétrodiffusion élastique : le chrome est en effet retenu dans le métal lors d'une oxydation anodique. De même que pour le thallium on peut comparer le phénomène vu ici aux résultats de MACKINTOSH<sup>(7)</sup> : cet auteur constate que 80 % du chrome implanté dans le métal est retenu à l'interface métal-oxyde pour des couches de  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , cette quantité retenue décroissant quand on augmente l'épaisseur d'oxyde.

Une étude complète des mécanismes de transport des impuretés, tant pendant le recuit, que pendant l'oxydation anodique, nous semble difficile à réaliser avec un si grand nombre de paramètres. La connaissance de la structure du matériau et de l'état chimique de tous les éléments présents serait alors nécessaire pour une telle étude.

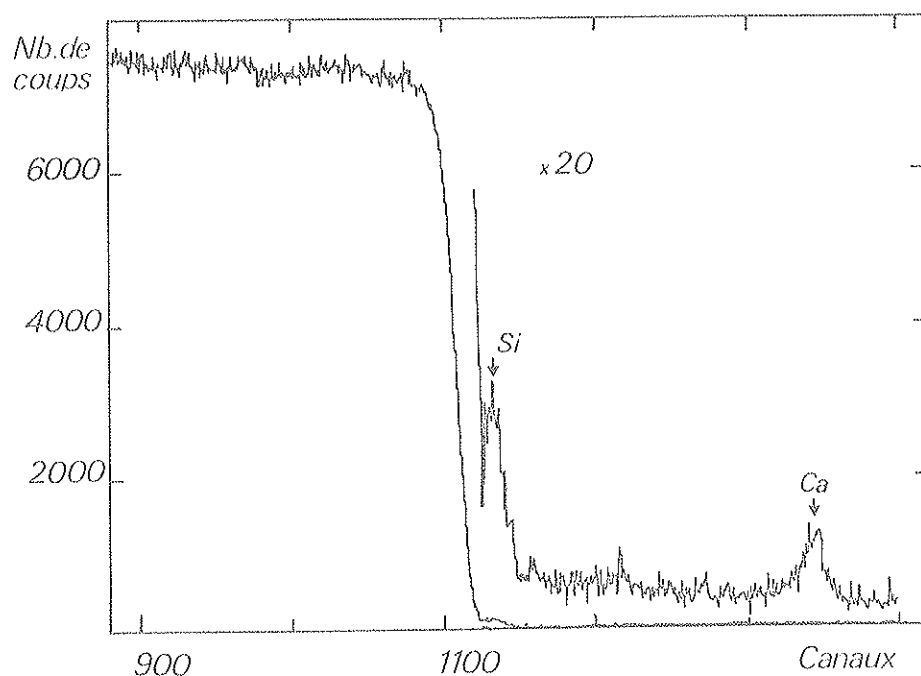


Figure 36 : Mise en évidence de silicium à la surface de l'aluminium écroui par rétrodiffusion élastique de particules  $\alpha$  de 3.5 MeV.

$$\theta = 160^\circ \quad \Delta E' = 1.75 \text{ keV/canal.}$$

## CHAPITRE II

### ETUDE DE L'INCORPORATION DU PHOSPHORE DANS LES COUCHES BASSE TENSION

#### I - POSITION DU PROBLEME - MOTIVATIONS

L'incorporation de l'anion phosphate dans des couches anodiques aussi bien haute que basse tension présente un intérêt très important dans l'obtention d'anodes pour condensateurs électrochimiques. Parmi les effets les plus remarquables, cet anion constitue un stabilisateur empêchant l'évolution des couches d'un état diélectrique à un état plus ou moins poreux dont le comportement est évidemment désastreux pour les performances électriques attendues. Ce comportement inhibiteur a été décrit <sup>(75)</sup>.

L'électrolyte qui paraît le plus évident pour aboutir à ce résultat est l'acide phosphorique. Cependant, ainsi qu'il a déjà été montré <sup>(16)(17)</sup>, on n'est alors pas maître de cette incorporation qui se situe à un niveau relativement constant et sur environ 2/3 de la couche en partant de l'interface oxyde-électrolyte. D'autre part le cas de cet acide est assez particulier du fait de la dualité acide fort, stabilisant par le phosphore et son spectre d'application suivant le p. H. (il peut aussi conduire à des couches poreuses).

En vue d'étudier d'autres moyens de parvenir à une incorporation du phosphore sans recourir à cet acide, l'emploi de deux électrolytes a été développé par la Société SATMA et constitue le cadre de cette étude. L'électrolyte borique (acide borique en milieu tamponné) est d'utilisation classique pour les couches haute tension et son utilisation ici (à basse tension) tient plus à une restriction sur l'épaisseur des couches analysables ( $\sim 700 \text{ \AA}$ ) qu'à un emploi délibéré dans ce domaine de tension. Il représente ici l'acide le plus faible ( $pK \sim 9$ ). L'acide adipique, acide plus faible que le phosphorique ( $pK \sim 4.5$ ) a récemment été reconnu comme intéressant <sup>(78)</sup> non seulement au plan des performances électriques, qu'on discutera plus loin, mais aussi pour son intérêt économique (il peut être utilisé en faible concentration). L'idée de base était donc, pour ces deux électrolytes, d'incorporer des ions phosphates à certains stades de la formation d'une manière plus contrôlable qu'avec l'acide phosphorique. Les techniques développées au



cours de la première partie ont donc permis d'obtenir les profils de répartition du phosphore dans des couches différemment formées et de suivre l'évolution simultanée de l'épaisseur et de la stoechiométrie. La rétrodiffusion élastique d'ions Li et de particules alpha a constitué ici la technique essentielle.

## II - QUALITE ELECTRIQUE DES COUCHES

Nous ne décrivons que très succinctement les techniques relativement classiques de mesures électriques employées au laboratoire de la société SATMA, en insistant essentiellement sur la signification relative des valeurs obtenues.

La qualité d'une couche diélectrique est caractérisée en premier lieu par le produit  $CV_m$ ,  $C$  est la capacité,  $V_m$  la tension équivalente réelle. La capacité spécifique de la couche diélectrique est inversement proportionnelle à l'épaisseur diélectrique et nécessite donc la vérification préalable de l'équivalent diélectrique par l'intermédiaire de cette tension réelle  $V_m$ . La mesure de cette dernière est faite en courant continu constant. Ce test fournit également le temps de charge, temps pendant lequel la tension croît jusqu'à sa valeur maximale  $V_m$ . Pour une couche de bonne qualité  $V_m$  doit être supérieur ou égal à la tension de formation nominale et doit être atteint en un temps relativement court<sup>(79)</sup>. La mesure de la capacité est faite au pont de WHEASTONE en courant alternatif. La mesure de la puissance dissipée et l'évolution de cette mesure dans le temps permet d'accéder au terme  $R_s$  et à sa variation éventuelle. Cette résistance  $R_s$  est caractéristique de la partie non diélectrique de la couche. Une résistance  $R_s$  faible et stable pendant la durée du test ou du temps d'utilisation est aussi une bonne caractéristique électrique.

Pour schématiser on cherchera donc à observer :  $-CV_m$  aussi grand que possible -  $V_m > V$  de formation -  $T$  de charge court -  $R_s$  aussi faible que possible. Enfin une cinétique de croissance favorable associera à une tension imposée l'épaisseur la plus faible possible.

## III - CYCLES DE FORMATION

L'étude a été menée à partir de métal lisse recuit, de métal gravé type haute tension (mais on a vu que l'incidence sur la forme des spectres tient surtout à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée) imprégnés ou non en phosphore. Cette dernière opération s'effectue par trempage sans tension en acide phosphorique relativement concentré.<sup>(79)</sup> Les quantités importantes de phosphore (entre 1 et 2% sur l'épaisseur minimale analysable  $\sim 150 \text{ \AA}$ ) peuvent ainsi être incorporées à la surface (voir tableau) sans qu'on puisse en établir précisément l'état chimique. La quantité globale dépend du pH d'imprégnation en accord avec les mécanismes de fixation suggérés par VERMILEY et al<sup>(75)</sup>. On peut s'attendre à une différence au moins qualitative de cette fixation suivant l'épaisseur de la couche d'oxyde présente sur le métal lisse (recuit thermique) et sur le métal gravé (couche très mince).

A partir de là on a un schéma classique de la formation.:

- 1) formation simple ou témoin (pas de phosphore incorporé),
- 2) formation + imprégnation en phosphore (a) et reformation (b)
- 3) phosphore incorporé en tête ou simple formation du métal imprégné,
- 4) combinaison des deux imprégnations, soit formation du métal imprégné + imprégnation de l'oxyde (a) et reformation de l'ensemble (b).

On conviendra par la suite de dénommer A et B les cycles adipique et borique.

Il est important de noter ici que la formation anodique est réalisée industriellement par déroulement continu d'une bande d'aluminium dans le bac d'électrolyse et impose une cinétique où la densité du courant décroît d'une manière exponentielle. Sa valeur moyenne se situe entre 6 et 10 mA/cm<sup>2</sup> avec tension et charge totale constantes. Cette technique est différente des études statiques où la densité du courant est le plus souvent imposée constante durant la formation. Cette remarque est importante lorsque l'on sait l'effet de la densité du courant sur la dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde-électrolyte et donc sur l'efficacité de courant de la formation<sup>(80)</sup> (%)(12). En fin on notera que la température des bains est maintenue constante à 90°C.

L'étude discutée ici concerne essentiellement une tension de formation de 40 volts réalisée sur machine pilote type industriel.

#### IV - PRINCIPAUX RESULTATS

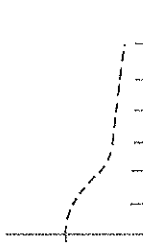
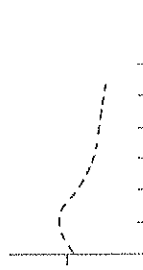
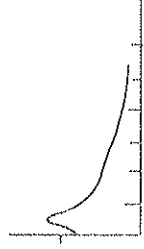





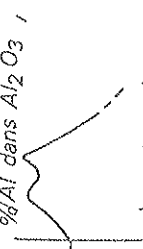

Compte tenu du grand nombre de données relatives à un cycle d'expériences pourtant réduit, nous nous limiterons à une présentation suivant la forme suivante :

- comparaison complète des formations adipique et borique à partir du métal lisse : les variations relatives sont plus importantes qu'à partir du métal gravé,
- comparaison lisse-gravé pour le bain adipique et pour le bain borique.

Les tableaux 8, 9 et 10 rassemblent les résultats. Le tableau 8 décrit complètement la nature des résultats et les unités correspondantes. Les profils de phosphore sont représentés avec des axes identiques, les unités étant indiquées dans le tableau et à gauche.

##### 1) Comparaison adipique borique sur métal lisse

La comparaison des échantillons témoins (c. a. d. sans phosphore) permet quelques remarques relatives aux électrolytes. L'écart à la stoechiométrie dénote une déficience en aluminium dans la couche qui au-dessus de 10 % devient significative. On notera que l'épaisseur très élevée de la formation borique illustre la faible redissolution dans ce bain. Dans les deux cas les cinétiques de formation sont respectivement de 14 et 23 A°/V, ce qui est élevé surtout compte tenu

| Profil P<br>A   | Ecart stoechi-<br>ométrique(%) |       | Epaisseur<br>( $\text{\AA}$ ) * |      | Vm Volts |    | $1/C \times 10^2$<br>( $\mu\text{F}/\text{dm}^2$ )-1 |      | C V <sub>m</sub> |      | T (s) |    | R $\Omega$ |      | Profil P<br>B   |
|---|--------------------------------|-------|---------------------------------|------|----------|----|--|------|------------------|------|-------|----|------------|------|---|
|   | A                              | B     | A                               | B    | A        | B  | A  | B    | A                | B    | A     | B  | A          | B    |   |
|    | - 7 %                          | -17 % | 660                             | 1182 | 46.5     | 50 | 3.57   | 3.94 | 1302             | 1270 | 20    | 40 | 1110       | 1300 |    |
|    |                                |       | 558                             |      | 39.6     |    | 2.93   |      |                  |      |       |    |            |      |   |
|    | - 7 %                          | -17 % | 615                             | 930  | 46       | 46 | 3.66   | 3.65 | 1256             | 1265 | 17    | 20 | 1110       | 428  |    |
|    | -11 %                          | -10 % | 640                             | 1304 | 46.5     | 50 | 3.57   | 4.08 | 1265             | 1130 | 16    | 25 | 480        | 567  |    |
|   |                                |       | 553                             |      | 39.8     |    | 3.1  |      |                  |      |       |    |            |      |   |
|  | - 4 %                          | -12 % | 633                             | 890  | 46.5     | 46 | 3.92   | 3.65 | 1185             | 1265 | 14    | 40 | 520        | 444  |  |

\* d prise égale à 3.5

Tableau 8 : Série 40 V - Comparaison adipique (A), borique (B) - à partir de métal lisse.

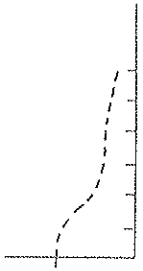
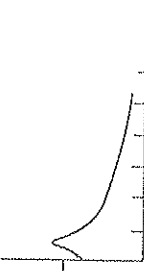

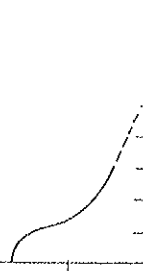

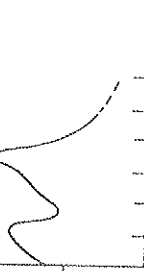



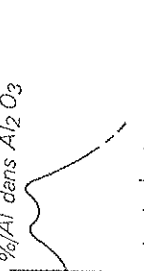

| Profil P<br>L   | %<br>stoech. |       | ep. |     | Vm   |    | 1/C  |      | C V <sub>m</sub> |       | T(s) |    | Rq(Ω) |    | Profil P<br>E   |
|---|--------------|-------|-----|-----|------|----|------|------|------------------|-------|------|----|-------|----|---|
|   | L            | E     | L   | E   | L    | E  | L    | E    | L                | E     | L    | E  | L     | E  |   |
|    | - 7 %        | + 2 % | 660 | 730 | 46.5 | 45 | 3.57 | 0.26 | 1302             | 17640 | 20   | 40 | 1110  | 85 |   |
|    |              |       | 558 | 652 | 39.6 | 40 | 2.93 | 0.24 |                  |       |      |    |       |    |    |
|    | - 7 %        | + 1 % | 615 | 700 | 46   | 45 | 3.66 | 0.26 | 1256             | 17100 | 17   | 45 | 1110  | 78 |    |
|    | - 11 %       | - 1 % | 640 | 700 | 46.5 | 44 | 3.57 | 0.27 | 1265             | 16500 | 16   | 40 | 480   | 62 |   |
|  |              |       | 553 | 640 | 39.8 | 40 | 3.1  | 0.24 |                  |       |      |    |       |    |  |
|  | - 4 %        | + 2 % | 633 | 670 | 46.5 | 44 | 3.92 | 0.27 | 1185             | 16280 | 14   | 58 | 520   | 71 |  |

Tableau 9 : Série 40 V - Formation adipique - Comparaison métal Lisse (L) et étché (E)

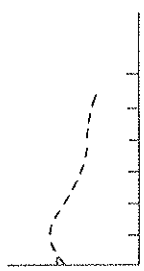
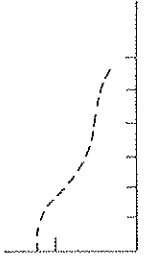
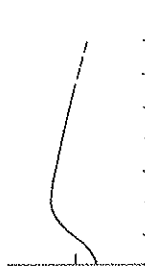


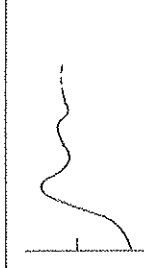
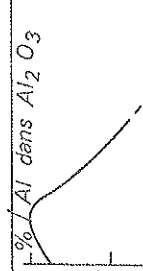

| Profil P  | % stoech. |   | ep.      |   | Vm      |   | i/C       |   | CVm        |   | T (s) |   | Rs(Ω)   |   | Profil P  |
|---|-----------|---|----------|---|---------|---|-----------|---|------------|---|-------|---|---------|---|---|
|   | L         | E | L        | E | L       | E | L         | E | L          | E | L     | E | L       | E |   |
|    | -17% ÷ 5% |   | 1180 740 |   | 50 49   |   | 3.94 0.29 |   | 1270 16660 |   | 40 40 |   | 1300 78 |   |    |
|   |           |   |          |   |         |   |           |   |            |   |       |   |         |   |   |
|    | -19% +22% |   | 930 660  |   | 46 47   |   | 3.65 0.27 |   | 1255 17155 |   | 20 40 |   | 428 78  |   |    |
|   |           |   |          |   |         |   |           |   |            |   |       |   |         |   |   |
|    | -10% + 9% |   | 1300 740 |   | 50 48.5 |   | 4.08 0.18 |   | 1130 17400 |   | 25 36 |   | 567 72  |   |    |
|   |           |   |          |   |         |   |           |   |            |   |       |   |         |   |   |
|  | -12% +25% |   | 890 720  |   | 46 48   |   | 3.65 0.27 |   | 1265 17568 |   | 40 40 |   | 444 66  |   |  |
|   |           |   |          |   |         |   |           |   |            |   |       |   |         |   |   |

Tableau 10: Série 40 V - Formation borique - Comparaison métal lisse (L) et étché (E).

de la densité globale de 3.5 adoptée <sup>(9)</sup>. L'analyse donnant l'épaisseur de la totalité de la couche (incluant la partie diélectrique) ce résultat n'est pas surprenant au vu de l'instabilité de ces couches. L'ensemble de ces échantillons présente les plus mauvaises caractéristiques électriques.

L'incorporation de phosphore en milieu de cycle, soit sur une couche formée, appelle un certain nombre de commentaires. On constate sur l'échantillon formé en adipique (A-2a) que l'incorporation est très faible comme sur le métal ( $\lesssim 150 \text{ \AA}$ ), avec une diminution notable de l'épaisseur de la couche dans ce bain concentré <sup>(79)</sup>. Ce comportement est classique <sup>(82)</sup>, même en solution de phosphate neutre, mais pose surtout le problème de la nature des ions ainsi incorporés et de leur évolution future au cours de la postformation. En fait c'est déjà à ce stade que se pose la question de la couche de surface que le mécanisme soit de chimisorption <sup>(82)</sup> ou d'autre nature. <sup>(75)</sup>

La reformation de la couche imprégnée conduit à une distribution finale différente dans le cas de l'adipique et du borique. Le phosphore reste concentré au voisinage de la surface pour l'adipique ce qui serait conforme à une relative immobilité des ions phosphate durant la croissance de la centaine d'Å abrasés par l'imprégnation. Le profil beaucoup plus profond du borique ne peut s'interpréter qu'à partir de la structure observée au microscope électronique de cette couche (figure 37) montrant des trous importants. La répartition géométrique du phosphore (tapissant ces trous) ainsi qu'un effet partiel de rebouchage à la formation peut expliquer les profils déduits des spectres. On notera dans les deux cas que l'amélioration des caractéristiques électriques se situe au niveau des temps de charge et pour le borique au niveau de  $R_s$ .

L'incorporation du phosphore au niveau du métal conduit après formation à des profils de phosphore plus profonds surtout en ce qui concerne l'adipique. Quel que soit l'état chimique du phosphore incorporé en surface du métal recuit, la couche se comporte comme une source de phosphore pour la précipitation des ions  $\text{Al}^{3+}$ . La croissance à partir du phosphore imprégné est assez continue dans le cas du borique et la consommation importante au début décroît progressivement. Le mécanisme est moins clair pour l'adipique. Si la présence de phosphore diminue encore la dissolution en borique (couche plus épaisse), la cinétique globale reste dominée par la redissolution en adipique (pH local plus élevé). Une nouvelle incorporation en milieu de cycle conduit à nouveau à une diminution d'épaisseur mais il semble que cette fois la fixation du phosphore en surface ne soit guère notable. La reformation redonne pour l'adipique une distribution en phosphore comparable à celle de la première formation. La nette "avancée" du profil en borique peut être attribuée à une couche finale nettement moins épaisse. Dans les deux cas l'amélioration des performances électriques est inégale. Par contre en bilan global, avec l'amélioration de la stoechiométrie, cette double incorporation a son intérêt.

On retiendra ainsi que l'imprégnation par le phosphore est surtout efficace appliquée au métal. Une imprégnation supplémentaire en milieu de cycle suivie de post formation n'a pas le même effet sur tous les paramètres d'où son utilité éventuelle plus spécifique. Certaines qualités

électriques non signalées ici (vieillissement, tests à l'eau bouillante) sont également meilleures dans ce dernier cas.

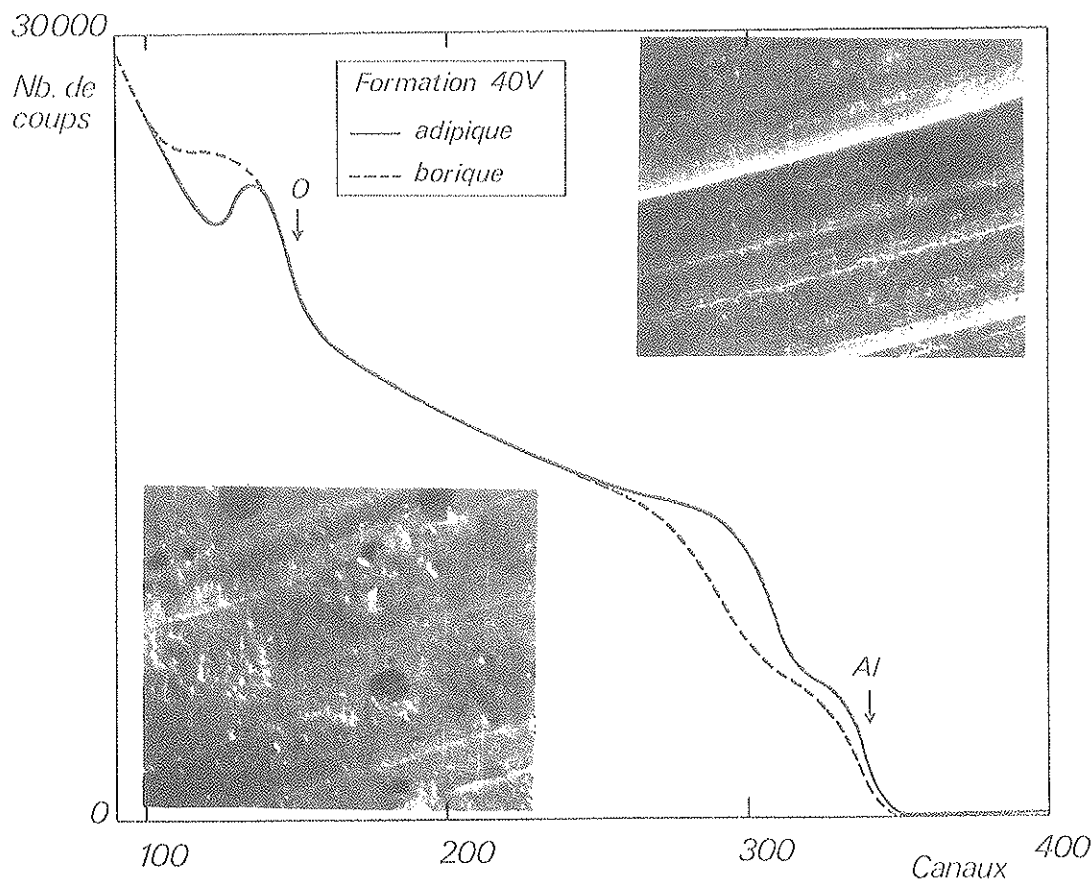


Figure 37 : Spectres de rétrodiffusion élastique d'ions  ${}^7\text{Li}^+$  de 1,5 MeV sur des couches anodiques formées à 40 V.  $\theta = 160^\circ$  -  $\Delta E' = 2 \text{ keV/canal}$ .

- vue de la surface au microscope électronique à balayage (  $g: \times 2000$  ).

## 2) Comparaison lisse - etché

En ce qui concerne le matériau etché (gravé) l'amélioration des performances électriques n'est surtout sensible qu'au niveau des résistances séries en adipique, mais il s'agit déjà là d'un résultat important. Pour le borique les améliorations sont aussi tangibles au niveau du produit  $CV_m$  et sont ici associées à une cinétique de croissance beaucoup plus faible que sur le métal lisse. On notera enfin toujours pour le borique une surstoechiométrie importante. Tous ces résultats où l'on retrouve l'amélioration due à l'imprégnation du phosphore font cependant ressortir au vu des profils l'influence d'un nouveau paramètre, la couche d'oxyde initiale. Si l'on sait qu'elle est beaucoup plus faible sur métal etché, son rôle ressort surtout au niveau de l'imprégnation sur le métal. Seule l'imprégnation en milieu de cycle permet alors de remonter le niveau du phosphore au voisinage de la surface. La tendance générale reste cependant la même et la

différence de comportement dans les deux électrolytes persiste.

Il reste que ces différents résultats, commentés ici qualitativement, ne constituent, au vu de plusieurs facteurs contradictoires, que des indications. Parmi les artefacts connus, on peut signaler la présence aléatoire de phosphore sur les échantillons témoins (reproduits sur le tableau). L'écart sur les stoechiométries entre lisse et etché, bien que significatif peut être plus faible que celui rapporté en raison des incertitudes de la mesure sur métal etché. Enfin il faut aussi signaler qu'aux fortes épaisseurs en formation borique est associé un interface dégradé, ce qui rend aussi la mesure plus imprécise (figure 37).

## V - INTERPRETATIONS POSSIBLES DES MECANISMES MIS EN JEU

On serait tenté de dire devant la dispersion apparente des expériences rapportées dans la littérature et surtout devant l'aspect très contradictoire des théories qui s'en déduisent, qu'aucun mécanisme simple ne tient au vu du grand nombre de paramètres mis en jeu. On conçoit ainsi devant l'égale diversité apparente de nos résultats expérimentaux que l'établissement d'un consensus, aussi limité soit-il, est de grande importance.

On peut rapporter ici plusieurs interprétations simples auxquelles ces résultats nous permettent de souscrire :

- (1) La croissance des couches anodiques dans les bains que nous avons utilisés est en partie purement ionique. Les ions  $Al^{3+}$  et  $O^{2-}$  mais aussi probablement  $OH^-$  sont mobiles pour former l'oxyde. Nous discuterons plus en détail de la signification du nombre de transport cationique.
- (2) Une part plus ou moins importante de la couche n'est pas formée par ce processus et est plus ou moins bien définie, particulièrement à l'interface oxyde-électrolyte. Nos mesures ne peuvent que nous en donner une idée indirecte.
- (3) La couche initiale du métal lisse ou etché joue un rôle important dans le mécanisme de croissance. Sa nature et son importance dans le mécanisme de croissance est aussi un sujet de controverse. Là aussi nos hypothèses sont liées à des observations indirectes.

Si l'on reprend point par point ces différentes affirmations :

- (1) Si l'on peut maintenant complètement éliminer l'idée d'une croissance des couches anodiques par migration exclusive de l'anion ou du cation, la question de savoir lequel contribue le plus à la croissance, constitue toujours un sujet de controverse. L'idée de base pour trancher ce problème est de pouvoir disposer dans le matériau avant formation d'un "observateur" qui verrait passer les différents ions et dont la position finale indiquerait quelle espèce a passé



cette position fixe en plus grand nombre. Le choix d'un marqueur est d'une importance primordiale dans tous les phénomènes de transports où deux ou plusieurs espèces sont susceptibles de se déplacer en même temps sous l'influence d'une contrainte quelconque (thermique, électrique etc ...) pour former un nouveau composé final. On peut ainsi comprendre que la controverse repose en premier lieu sur la définition même du marqueur dont le comportement neutre vis à vis des entités en mouvement est essentiel à une interprétation simple. La compréhension de certains mécanismes à partir de la position finale d'une des entités en présence, marquée soit par l'usage d'un traceur isotopique neutre ou actif n'est pas toujours complète. L'emploi de l'oxygène 18 par AMSEL et al <sup>(83)</sup> illustre le premier et est très utilisé pour les problèmes d'oxydation anodique, alors que l'emploi de  $\text{Si}^{31}$  \* illustre le second <sup>(84)</sup>. Le cas de l'oxydation anodique en bain phosphorique suggère un moyen d'utiliser le phosphore incorporé pour suivre l'évolution de la croissance de la couche. Les spectres de la figure 38 obtenus par rétrodiffusion élastique  $\alpha$  de 2,2 MeV montrent que pour une couche ici formée à 60 V ( $\sim 900 \text{ \AA}$ ) le phosphore est réparti de façon homogène dans la couche à une teneur de l'ordre de 5% par rapport à Al et sur environ les 2/3 de la couche (flèches extrêmes - figure a). Une abrasion ionique permet une meilleure appréciation de la répartition de P dans la dernière portion de cette couche, la largeur du pic d'oxygène (flèches) permettant de mieux apprécier l'épaisseur de ladite couche (figure b). On trouve que P est réparti sur les 74 %  $\pm$  10 % à partir de la surface. Des résultats analogues sont rapportés par RANDALL et al <sup>(76)</sup> par marquage au  $^{32}\text{P}$  et par ABD RABBO et al <sup>(82)</sup> en sonde ionique avec dans chaque cas une abrasion chimique ou ionique. Ces auteurs en décrivent un mode d'incorporation du phosphore par précipitation de phosphates par les ions  $\text{Al}^{3+}$  ne participant pas à la croissance ionique et justifient l'immobilité du phosphore par la reproductibilité de sa distribution dans des conditions expérimentales très diverses. Dans ces conditions la croissance est de type nettement cationique.

En admettant un tel comportement il est intéressant de revenir aux profils de phosphore obtenus avec les électrolytes adipique et borique. On peut s'attendre à ce que le phosphore imprégné en surface s'incorpore assez profondément dans la couche après formation. Le fait de trouver effectivement des concentrations importantes pour 3A et 3B au voisinage de la moitié de la couche avec appauvrissement dans la direction de la surface, n'est pas en contradiction avec ce mécanisme. (Un comportement différent est cependant noté au voisinage de la surface pour les deux électrolytes). Une influence très nette de la couche initiale (métal lisse recuit ou gravé) est visible dans les comparaisons lisse-etché avec un appauvrissement de phosphore vers la surface dans le dernier cas. La couche initiale du métal lisse semblerait jouer un rôle de rétention. Si l'on s'en tient à l'immobilité du phosphore dans l'alumine la mise en solution d'une quantité importante d'ions phosphate aurait lieu dans l'électrolyte quand on commence la formation.

En l'absence de certitude sur cette immobilité du phosphore, on peut aussi introduire un marqueur de nature différente des espèces en présence dans la couche. A cet égard les techniques d'implantation de gaz rares introduites et très bien discutées par DAVIES et al <sup>(80)</sup> semblent présenter de grands avantages. Une couche mince de noyaux de gaz rares (non ionisables) de masse

relativement élevée, est implantée à une profondeur connue et ajustable (suivant l'énergie on peut ainsi planter dans l'oxyde ou dans le métal). La position finale de cette couche dans l'oxyde renseigne alors sur l'espèce ionique qui a passé le marqueur en plus grand nombre. On peut utiliser à cet effet un marqueur radioactif comme le  $^{125}\text{Xe}$  (80), mais pour un tel élément la rétrodiffusion élastique est très intéressante comme l'ont montré BROWN et al (85). L'emploi de tels marqueurs n'est cependant pas exempt de précautions (86). L'influence de la dose, discutée par BROWN (85), est certainement importante, particulièrement au-dessus de  $10^{15}$  at /cm<sup>2</sup>. De façon plus générale il convient également de prendre en compte dans le calcul du nombre de transfert  $t_m$ , la quantité d'aluminium qui se retrouve dans le bain. La véritable mesure de  $t_m$  est en effet  $\frac{F+f}{1+f}$  avec  $F$  fraction de la couche formée dans laquelle le marqueur s'est apparemment déplacé et  $f$  fraction de métal retrouvé dans le bain et convertie en quantité d'oxyde (80).

Si l'on s'en tient aux résultats obtenus par cette dernière technique, on notera une assez importante dispersion suivant les bains de formation (83)(86), avec cependant une tendance marquée à avoir le nombre de transport cationique prédominant (jusqu'à 0,72) pour les densités de courant les plus élevées (80).

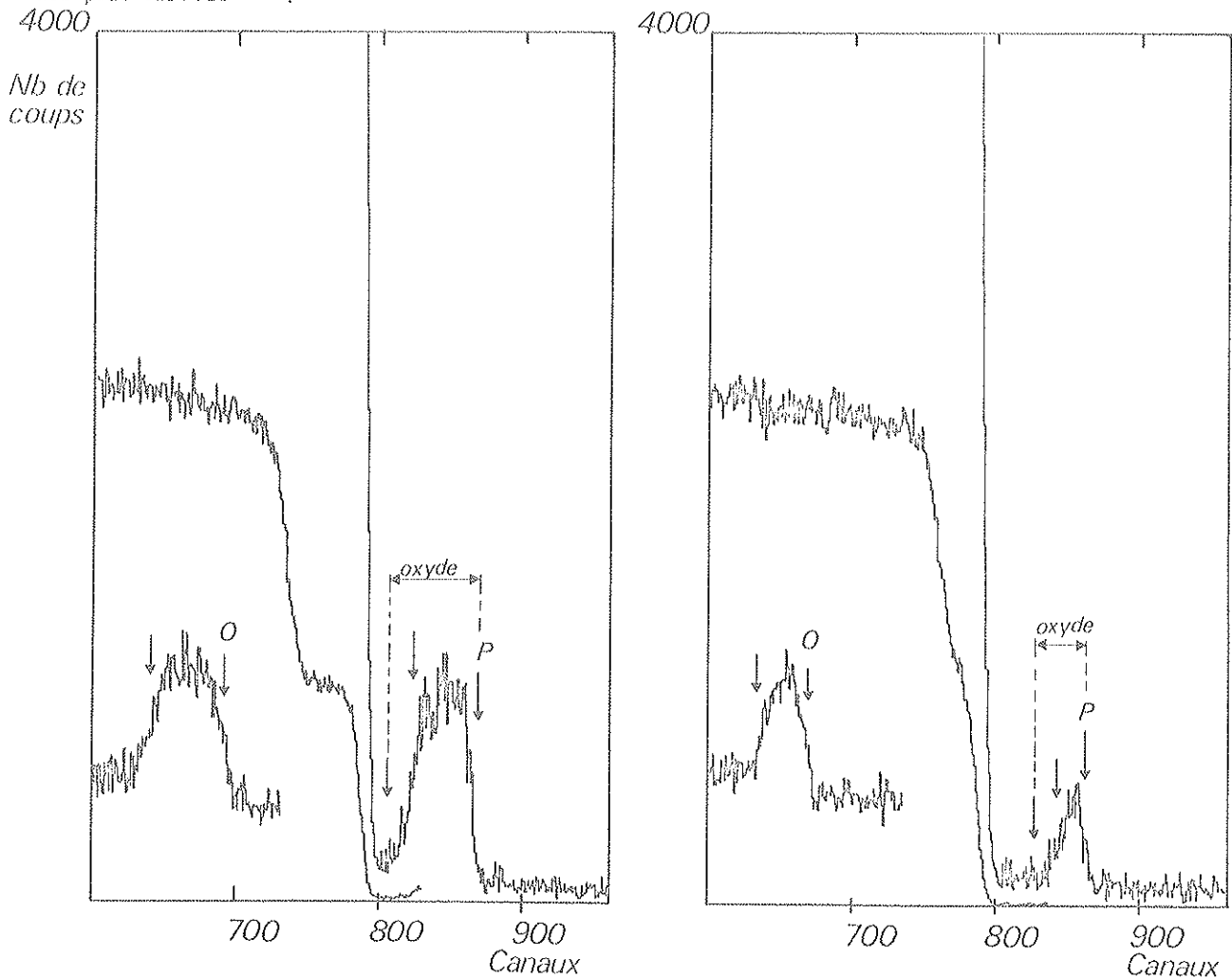


Figure 38 : Mise en évidence par rétrodiffusion élastique de particules  $\alpha$  de 2,2 MeV de la répartition du phosphore dans une couche d'oxyde formée à 60 V  
a) avant abrasion - b) après abrasion

(2) L'incorporation d'anions au cours de la croissance a surtout été bien montrée pour les phosphates <sup>(76)(82)</sup>, mais également rapportée pour les borates <sup>(76)</sup>. L'incorporation de l'anion est consistante avec la possibilité que des ions  $Al^{3+}$  apparaissent à l'interface oxyde-solution où ils forment des sels assez insolubles (cas des phosphates). D'autres électrolytes ont des anions qui peuvent aussi participer à la croissance en catalysant la précipitation d'alumine colloïdale par adsorption. Ce mécanisme décrit par ABD RABBO et al <sup>(82)</sup> suppose évidemment un transport en majorité cationique.

(3) Un paramètre qui semble devoir être de plus en plus pris en compte dans la croissance est la nature et l'évolution de la couche superficielle du métal. Son influence, dans les travaux de la littérature a été plus ou moins appréciée, un polissage préalable étant très souvent rapporté. SIEJKA et al <sup>(81)</sup> ont particulièrement mis en évidence le rôle de cette couche initiale avec des lois de croissance fortement influencées par la couche fine résultant du polissage. Une couche d'oxyde naturel ou d'oxyde thermique obtenue par recuit (520°C à l'air pendant 3 heures) a un comportement différent du précédent, bien qu'on ne puisse en déduire l'évolution durant la croissance <sup>(81)</sup>. La structure de cette couche joue peut être le rôle le plus important. Les observations de CREVECOEUR et al <sup>(74)</sup> sur des couches obtenues par des recuits thermiques assez analogues aux nôtres font état d'un degré de cristallinité très influencé par la présence de Si ou Mg à des teneurs de l'ordre de 0,1 %. Une anodisation en solution de pentaborate conduit alors à des couches de structure triple : non cristalline au voisinage du métal, cristalline vers le centre, non cristalline vers l'interface oxyde-solution.

A la lumière de ces divers résultats, nous présentons ici nos derniers résultats expérimentaux illustrés par la figure 39. Une implantation d'ions  $^{131}Xe$  à 30 keV et  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> a été effectuée dans le métal lisse recuit non imprégné (LR) et imprégné en phosphore (LRP), suivie d'une anodisation à 100 V en bain phosphorique, adipique et borique dans les conditions décrites précédemment. On constate dans l'exemple donné pour la formation adipique un partage de xénon en deux pics dont on peut essayer d'interpréter les positions. L'explication la plus plausible au vu de la similitude des trois types de formation est qu'un des pics traduit le déplacement relatif du xénon qui se retrouve dans l'aluminium après implantation et l'autre celui du xénon dans la couche thermique normale ou imprégnée. Compte-tenu d'une épaisseur d'oxyde plus grande sur le métal non imprégné (entre 100 et 150 Å) l'inversion des hauteurs relatives des pics est liée à la quantité initiale de xénon dans la couche et dans l'aluminium. Le pic le moins important pour LR et le plus important pour LRP apparaît comme devant être logiquement attribué au xénon initialement dans l'aluminium. Au vu des expériences de BROWN et al <sup>(85)</sup> et compte tenu également de l'élargissement négligeable de ce pic par rapport au pic initial, il est alors plausible d'admettre que sa position reflète un transport global en majorité cationique (de 0,74 à 0,83 pour les différents bains). Il est hasardeux à un stade aussi préliminaire d'essayer d'interpréter la position du pic le plus large et beaucoup plus près de la surface, mais à l'évidence la nature de la couche de surface semble jouer un rôle important, sa position finale ne pouvant être établie à partir de ces résultats. Le schéma de la figure 40 résume l'interprétation incom-

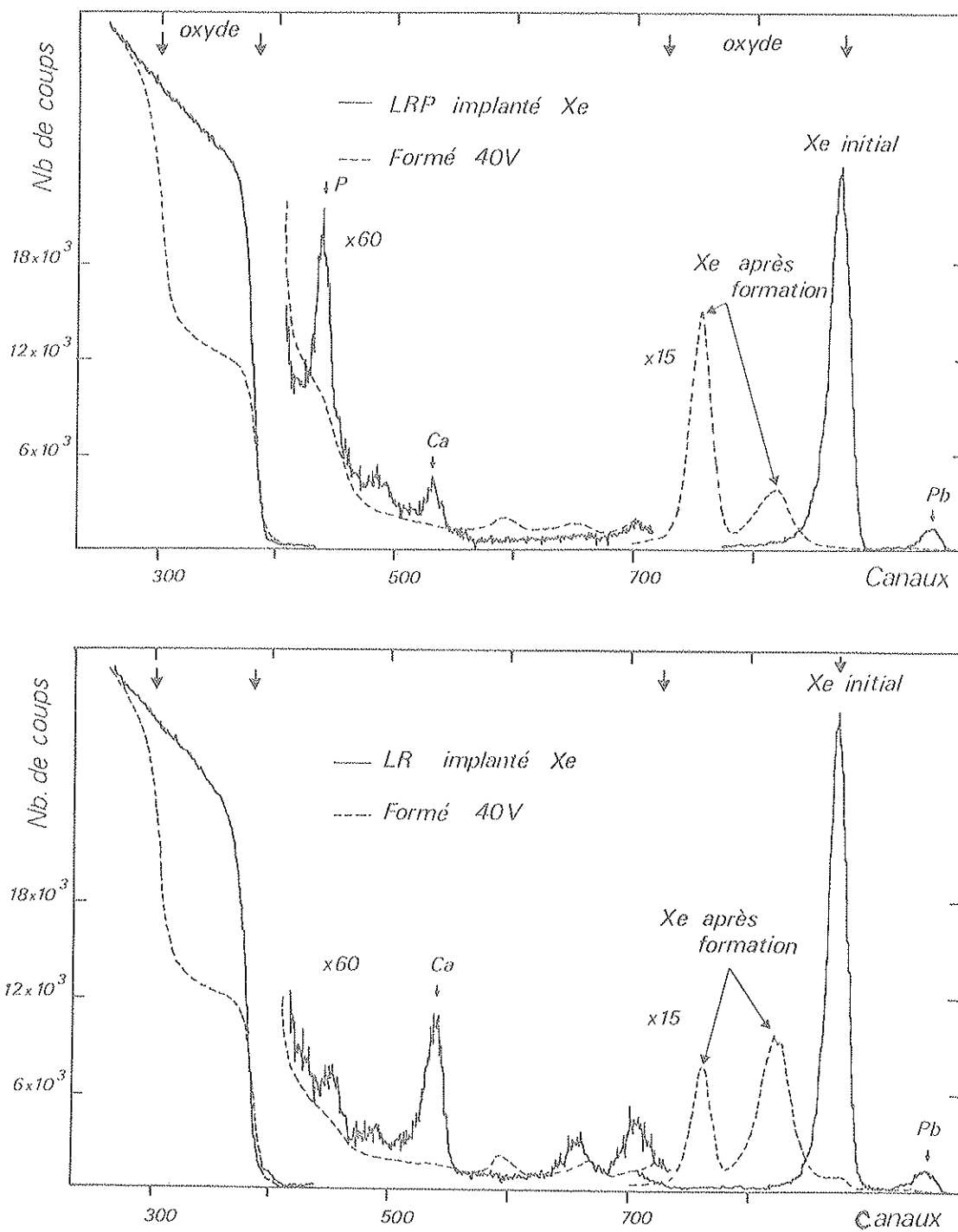


Figure 39 : Evolution de la répartition du marqueur  $^{131}\text{Xe}$  après oxydation anodique à 100 V dans un électrolyte adipique.

$^7\text{Li}$  de 1.9 MeV

$\theta = 160^\circ$

$\Delta E' = 2 \text{ keV/canal.}$

plète proposée qui demande évidemment de solides confirmations et appelle de nombreuses autres mesures. Il nous a cependant semblé intéressant de faire état de ces résultats au vu des possibilités d'investigation qu'ils offrent. On rappelle enfin que la couche de surface finale demande aussi à être caractérisée.

En résumé malgré l'imprécision importante de nos résultats expérimentaux, nous pensons qu'un mécanisme de transport cationique prédominant est cohérent avec les expériences rapportées. Le déplacement simultané d'ions  $Al^{3+}$  à l'interface oxyde-solution est compatible avec l'incorporation des ions phosphates avec une cinétique qui reste complexe (comportement de la couche imprégnée comme une source de phosphate et non comme des sels stables). Le nombre de paramètres permettant de contrôler cette incorporation, apparaît encore élevé surtout dans les conditions industrielles qui ont présidé à ce travail.

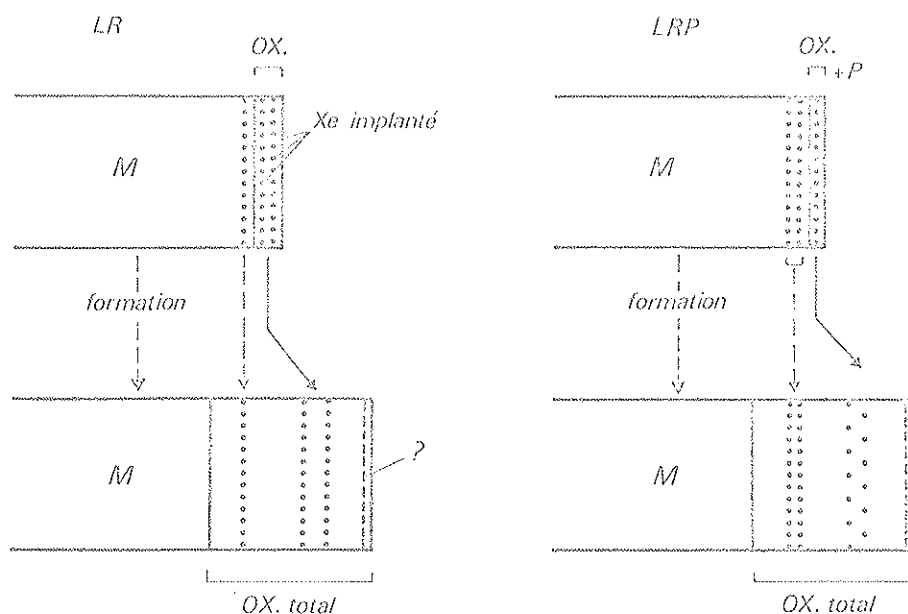


Figure 40 : Interprétation schématique du comportement possible des xénon au cours de la croissance anodique (à gauche métal lisse (LR), à droite métal lisse imprégné (LRP)).

## CONCLUSION

Deux techniques d'analyse de surface par bombardement ionique, la rétrodiffusion élastique de particules alpha et d'ions lithium, et l'excitation atomique par bombardement de protons ont été développées en vue de la caractérisation de couches minces d'oxydation anodique de l'aluminium. Notre contribution au développement de l'outil analytique a été dans le premier cas d'établir l'avantage des ions lithium en ce qui concerne la résolution en profondeur, la sélectivité et la sensibilité. Nos conclusions sont qu'ils représentent ici, au voisinage de 3 MeV, le meilleur compromis sinon le meilleur choix. Compte tenu du peu de données existantes, nous avons déterminé expérimentalement les paramètres fondamentaux (pouvoir d'arrêt, straggling) de leur interaction avec le matériau étudié. Pour l'alumine une déviation notable à la loi de BRAGG ( $\sim 10\%$ ) a été montrée et commentée. Une étude similaire a été conduite pour les particules alpha avec d'une part des résultats en bon accord avec ceux des divers auteurs pour des énergies inférieures à 2 MeV et d'autre part des résultats nouveaux en-dessus de 2 MeV. Pour la production de rayons X, nous avons essentiellement insisté sur les limites pratiques rencontrées avec la matrice aluminium, en particulier pour la sensibilité. Notre conclusion est que dans l'étude menée le couplage de ces deux méthodes est indispensable si on veut aboutir à une caractérisation aussi complète que possible.

La seconde partie de ce mémoire a été consacrée à une investigation plus spécifique de différents phénomènes rencontrés dans l'élaboration des couches anodiques. Les méthodes précédentes ont été complétées par d'autres plus spécifiques (sonde ionique, ESCA, radiochimie) pour une étude systématique des impuretés en surface. Nous avons abordé à ce niveau le problème du métal gravé avec ses conséquences, d'une part sur l'analyse, d'autre part sur les impuretés elles-mêmes. Divers types de comportement des impuretés principales ont été notés et discutés dans le cadre plus général de leur incidence sur la qualité des couches formées. Nous avons enfin abordé l'étude d'un type industriel particulier de formation anodique avec une incorporation d'ions phosphate à divers niveaux de cette formation. A basse tension (40 V) deux électrolytes, acide adipique et acide borique, ont été utilisés et une corrélation entre les principaux résultats analytiques et les qualités diélectriques du produit final a pu être établie. La distribution du phos-

phore dans ces couches a permis une approche du mécanisme de croissance qui reste cependant très complexe. En conclusion pratique, l'imprégnation en phosphore du métal améliore nettement la qualité électrique des couches formées. Une conclusion sur l'interprétation du phénomène de croissance reste tributaire d'expériences complémentaires.

Il semble nécessaire dans une première étape de fixer certains paramètres de formation de façon beaucoup plus systématique afin d'accéder à une meilleure compréhension des processus mis en jeu. L'utilisation de marqueurs de gaz rares implantés respectivement dans le métal et dans une couche anodique préformée, peut conduire à une meilleure détermination du nombre de transport. Le marquage de la couche d'oxyde thermique initiale, dont le rôle apparaît très important, soit par un marqueur de gaz rares, soit par marquage isotopique de l'oxygène, peut permettre de suivre son devenir lors de l'élaboration des couches anodiques. Il nous semble indispensable de la caractériser de la façon la plus complète possible par d'autres techniques que celles développées dans ce mémoire. (diffraction X, microscopie électronique, ESCA, etc...).

# REFERENCES

---

- 1 S. PETERSSON et al.  
Thin Film Solid, 19, (1973), 157.
- 2 P. MULLER et al.  
in "Ion Beam Surface Layer Analysis" edited by O. Meyer, G. Linker,  
F. Käppeler, Plenum Press, N.Y., 1976.
- 3 C. MILLER JONES et al.  
Nucl. Phys. 37, (1962), 1.
- 4 E. KASHY et al.  
Phys. Rev., 112, (1958), 547.
- 5 J.R. CAMERON,  
Phys. Rev., 90, (1953), 839.
- 6 G. DEARNALEY, J.M. FREEMAN, R.S. NELSON, J. STEPHEN,  
in "Ion Implantation", North-Holland Publ. Comp. (1973), p. 734.
- 7 G. MEZEY et al.  
in "Ion Beam Surface Layer Analysis" edited by O. Meyer, G. Linker,  
F. Käppeler, Plenum Press, N.Y., 1976.
- 8 F. ABEL et al.  
Jl. of Radioanal. Chem., 16, (1973), 587.
- 9 J.W. MAYER, M.A. NICOLET, W.K. CHU.  
in "Material Characterization using Ion Beams" edited by J.P. Thomas and  
A. Cachard, Plenum Press, N.Y. to be published, 1977.
- 10 W.K. CHU, J.F. ZIEGLER,  
Jl. of Appl. Phys., 46, No 6, (1975).
- 11 W.H. BRAGG, L. KLEEMAN,  
Phil. Mag., 10, 318, (1905).
- 12 P. SIGMUND,  
in "Radiation Damage Processes in Materials" edited by C.H.S. Dupuy,  
Noordhoff, Leyden 1975.
- 13 P. SIGMUND,  
5th International Congress on Radiation Research , Seattle, Washington,  
USA, 1974.



- 14 M.S. LIVINGSTONE, H.A. BETHE,  
Rev. Mod. Phys., 9, (1937), 245.
- 15 J. LINDHART et al.  
K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 33, No 14, (1963).
- 16 O.B. FIRSOV,  
Soviet Phys. JETP, 9, (1959), 1076.
- 17 J. LINDHART et al.  
K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 36, No 10, (1968).
- 18 H.E. SCHIOTT,  
Rad. Effects, 6, (1970), 107.
- 19 D.K. BRICE,  
Phys. Rev., A6, (1972), 1791.
- 20 G.F. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT, J. PICARD,  
CEA-R 3042, Saclay, France, (1966).
- 21 L.C. NORTHCLIFFE, R.F. SCHILLING,  
Nucl. Data, Sec. A7, (1970), 4.
- 22 J.F. ZIEGLER, W.K. CHU,  
Atomic Data and Nuclear Data Tables, 13, (1974), 463.
- 23 J.E.E. BAGLIN, J.F. ZIEGLER,  
Jl. of Appl. Phys., 45, No 3, (1974).
- 24 J.S.Y. FENG, W.K. CHU, M.A. NICOLET,  
Phys. Rev. B10, (1974), 9.
- 25 J.F. ZIEGLER, W.K. CHU, J.S.Y. FENG,  
Appl. Phys. Lett. 27, (1975), 7.
- 26 W. NEUWIRTH et al.  
Z. Physik, A 275, (1975), 215.
- 27 D.A. THOMPSON, W.D. MACKINTOSH,  
Jl. of Appl. Phys. 42, No 10, (1971).
- 28 W.E. MILLER, J.A. HUTCHBY,  
Jl. of Appl. Phys., 46, No 10, (1975).
- 29 G. AMSEL,  
Annales de Physique, 9, (1964), 297.
- 30 A. L'HOIR,  
Thèse 3ème cycle, Paris, (1975).
- 31 H.H. ANDERSEN et al.  
Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 35, No 4, (1966).
- 32 J.W. BUTLER,  
N.R.C. Report 5282 (1959).
- 33 G.M. PADAWER, P.N. ADLER,  
Gramman Aerospace Corp. Report AD-770 856 (1973).
- 34 E. LIGEON, A. GUIVARC'H,  
Rad. Effects, 22, (1974), 101.

- 35 W.A. LANFORD et al.  
Appl. Phys. Letters, 28, (1976), 9.
- 36 R.D. MOORHEAD,  
Jl. of Appl. Phys., 36, No 2, (1965).
- 37 U. HAUSER et al.  
Radiochem. Radioanal. Letters, 18 (5), (1974), 301.
- 38 K. BJORKQVIST, B. DOMELJ,  
Rad. Effects, 13, (1972), 191.
- 39 W.K. CHU, J.F. ZIEGLER, I.V. MITCHELL, W.D. MACKINTOSH,  
Appl. Phys. Letters, 22, No 9, (1973).
- 40 H. SCHMIDT BOCKING, G. RUHLE, K. BETHGE,  
Nucl. Inst. Meth., 118, (1974), 357.
- 41 C. DIAINE et al.  
Colloque AVISEM, Versailles (1971).
- 42 J.F. ZIEGLER, J.E.E. BAGLIN,  
Jl. of Appl. Phys., 45, No 4, (1974).
- 43 J.S.Y. FENG,  
Jl. of Appl. Phys., 46, (1975), 444.
- 44 B.M.U. SCHERZER et al.  
in "Ion Beam Surface Layer Analysis" edited by O. Meyer, G. Linker,  
F. Käppeler, Plenum Press, N.Y., (1976).
- 45 I. BERGSTROM et al.  
Canad. Jl. of Phys., 46, (1968), 2679.
- 46 G. AMSEL et al.  
in "Ion Beam Surface Layer Analysis", edited by O. Meyer, G. Linker,  
F. Kappeler, Plenum Press, N.Y., (1976).
- 47 N. BOHR,  
Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 18, No 8, (1948).
- 48 J. LINDHART, M. SCHARFF,  
Phys. Rev., 124, (1961), 128.
- 49 E. BONDERUP, P. HVELPLUND,  
Phys. Rev., A4, (1971), 562.
- 50 W.K. CHU, J.W. MAYER,  
Catania Working Data (1974).
- 51 J.M. HARRIS, M.A. NICOLET,  
Jl. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, No 1, (1975), 439.
- 52 J.M. HARRIS, M.A. NICOLET,  
Phys. Rev., B11, (1975), 1013.
- 53 G. GUERNET et al.  
Jl. de Physique, No 29, (1968), 9.
- 54 E. LIGEON et al.  
Modern Trends in Activation Analysis, Saclay, (1972).

- 55 G. DECONNINCK, G. DEMORTIER,  
Jl. of Radioanal. Chem., 12, (1972), 189.
- 56 Rapport DGRST.
- 57 J.P. THOMAS,  
Thèse Doct. es-Sciences Physiques, Lyon, (1974).
- 58 S. MARSAUD,  
Thèse 3ème cycle, Lyon, (1976).
- 59 C. PASTOR,  
D.E.S. Lyon, (à soutenir).
- 60 J. ENGERRAN,  
Thèse 3ème cycle, Lyon, (1975).
- 61 E. MERZBACHER, H.W. LEWIS,  
Handbuch der Physik, 34, (1958), 166.
- 62 G. BASBAS, W. BRANDT, R. LAUBERT,  
Phys. Rev., A7, (1973), 983.
- 63 J.D. GARCIA et al.  
Rev. Mod. Phys., 45, (1973), 111.
- 64 C.H. RUTLEDGE, R.L. WATSON,  
Atomic Data and Nuclear Data Tables, 12, (1973), 195.
- 65 S.A.E. JOHANSSON et al.  
Nucl. Instr. Meth., 137, (1976), 473.
- 66 W. BAMBYNEK et al.  
Rev. Mod. Phys., 44, (1972), 716.
- 67 F. FOLKMANN et al.  
Nucl. Instr. Meth., 116, (1974), 487.
- 68 F. FOLKMANN et al.  
Nucl. Instr. Meth., 119, (1974), 117.
- 69 F. FOLKMANN et al.  
in "Ion Beam Surface Layer Analysis" edited by O. Meyer, G. Linker,  
F. Käppeler, Plenum Press, N.Y., 1976.
- 70 T.J. GRAY et al.  
Thin Solid Films, 19, (1973), 103.
- 71 D.W. BOOTH, I.S. GRANT  
Nucl. Phys., 65, (1965), 481.
- 72 W.K. CHU  
in "Material characterization using ion beams" edited by J.P. Thomas and  
A. Cachard, Plenum Press, N.Y., to be published (1977)
- 73 W.D. MACKINTOSH, F. BROWN, H.H. PLATTNER,  
Jl. of Electrochem. Soc., 121, 10, (1974), 1281.
- 74 C. CREVECOEUR, H.J. De WITT,  
Proceedings of the 27 th international meeting of the I.S.E. n°132 ZURICH (1975).

- 75 D.A. VERMILEYA , W. WEDDER,  
Trans. Faraday Soc. 66, 2644, (1970).
- 76 J.S. RANDALL, W.J. BERNARD,  
Electrochem. Acta 20, (1975), 653.
- 77 M.F. ABD RABBO, J.A. RICHARDSON, G.C. WOOD,  
Corrosion Science, 16, (1976), 689.
- 78 Rapport General Electric. Patent Specification 1343617. Patent Office, London 1974.
- 79 Rapports Techniques SATMA
- 80 J.A. DAVIES, B. DOMEIJ, J.P.S. PRINGLE, F. BROWN,  
Jl. of Electrochem. Soc., 112, n° 7, (1965), 675.
- 81 J. SEJKA, J.P. NADAI, G. AMSEL,  
Jl. of Electrochem. Soc., 118, n° 5 (1971), 727.
- 82 M.F. ABD RABBO, J.A. RICHARDSON, G.C. WOOD, C.K. JACKSON,  
Corrosion Science, 16, (1976), 677.
- 83 G. AMSEL, D. SAMUEL,  
Jl. Phys. Chem. Solids, 23, 1707, (1962).
- 84 R. PRETORIUS, Z.L. LIAU, S.S. LAU, M.A. NICOLET,  
Jl. of Appl. Phys. Letters, 29, (1976), 598.
- 85 F. BROWN, W.D. MACKINTOSH,  
Jl. of Electrochem. Soc., 120, n° 8, (1973), 1096.
- 86 W.K. CHU, S.S. LAU, J.W. MAYER, H. MULLER, K.N. TU,  
Thin Solid Films, 25, (1975), 393.

